

TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI

# **DIPLOMOVÁ PRÁCE**

2009

JAN SUCHÁNEK

**TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI**  
**Fakulta strojní**

Studijní program M2301 - Strojní inženýrství

Strojírenská technologie  
zaměření tváření kovů a plastů

Katedra strojírenské technologie  
Oddělení tváření kovů a plastů

**Studie vlastností biopolymeru HL 103**

**Study of properties of biopolymer HL 103**

Jan Suchánek  
**KSP – TP – 824**

Vedoucí diplomové práce: Ing. Luboš Běhálek  
prof. Dr. Ing. Petr Lenfeld

**Rozsah práce a příloh:**

Počet stran	70
Počet tabulek	22
Počet příloh	0
Počet obrázků	39

**Datum:** 5. 6. 2009



## **ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE**

Jméno a příjmení	<b>Jan S U C H Á N E K</b>
Studijní program	<b>M2301 Strojní inženýrství</b>
Studijní obor	<b>2303T002 Strojírenská technologie</b>
Zaměření	<b>Tváření kovů a plastů</b>

Ve smyslu zákona č. 111/1998 Sb. o vysokých školách se Vám určuje diplomová práce na téma:

### **Studie vlastností biopolymeru HL 103**

#### **Zásady pro vypracování:**

(uveďte hlavní cíle diplomové práce a doporučené metody pro vypracování)

1. Biodegradace polymerů a faktory ovlivňující průběh biodegradace
2. Výroba zkušebních vzorků vstřikováním, kompostování vzorků, exponování vzorků vodnímu prostředí v závislosti na hodnotě pH.
3. Analýza mechanických vlastností výstřiků z biopolymeru v souvislosti s fyzikálním stárnutím při kompostování a ve vodním prostředí
4. Vyhodnocení a interpretace výsledků
5. Závěr

# **A N O T A C E**

**TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI**

**Fakulta strojní**

**Katedra strojírenské technologie**

**Oddělení tváření kovů a plastů**

Studijní program:	M2301 – Strojní inženýrství
Posluchač:	Jan Suchánek
Téma práce:	Studie vlastností biopolymeru HL 103
	Study of properties of biopolymer HL 103
Číslo DP:	KSP-TP - 824
Vedoucí diplomové práce:	Ing. Luboš Běhálek - TU v Liberci prof. Dr. Ing. Petr Lenfeld - TU v Liberci

## **Abstrakt:**

Tato diplomová práce se zabývá charakteristikou vlastností biopolymeru HL 103 v průběhu biologické degradace.

Biologická degradace probíhala v kompostu a roztocích vody s rozdílným pH a na základě těchto laboratorních experimentů bylo provedeno vyhodnocení mechanických vlastností materiálu v závislosti na čase.

## **Abstract:**

This thesis seeks to note the characteristics of biopolymers HL 103 properties in the process of biological degradation.

Biological degradation took place in soil compost and a solution of water with a different pH. The interpretation of mechanical properties of the material related to time was done based on these laboratory experiments.

**Místopřísazné prohlášení:**

Místopřísazně prohlašuji, že jsem diplomovou práci vypracoval samostatně s použitím uvedené literatury.

V Liberci, 5. června 2009

.....  
Jan Suchánek  
Na Výšině 300  
293 06 Bradlec

### **Poděkování:**

Chtěl bych poděkovat svému vedoucímu diplomové práce Ing. Lubošovi Běhálkovi za odborné vedení diplomové práce, cenné rady a připomínky, které mi pomohly vypracovat tuto práci. Dále děkuji Ing. Jiřímu Bobkovi za poskytování konzultací a odborných podkladů. V neposlední řadě bych chtěl poděkovat za ochotu paní Šálovské z katedry chemie za výraznou pomoc a trpělivost v laboratořích.

## O B S A H

<b>1. ÚVOD .....</b>	<b>12</b>
<b>2. TEORETICKÁ ČÁST .....</b>	<b>15</b>
<b>2.1 Charakteristika biopolymerů .....</b>	<b>15</b>
<b>2.2 Environmentální vliv biopolymerů a jejich vlastnosti .....</b>	<b>16</b>
<b>2.3 Degradace polymerů .....</b>	<b>19</b>
2.3.1 Fotodegradace .....	19
2.3.2 Termodegradace .....	20
2.3.3 Chemodegradace .....	20
2.3.4 Biodegradace .....	21
2.3.4.1 Aerobní biodegradace .....	22
2.3.4.2 Anaerobní biodegradace .....	23
<b>2.4 Kompostování biopolymerů .....</b>	<b>23</b>
2.4.1 Rozdělení kompostace .....	24
2.4.2 Norma půdního testování .....	25
<b>2.5 Biologické polymery .....</b>	<b>25</b>
2.5.1 Polysacharidy .....	27
2.5.2 Proteiny .....	31
2.5.3 Alifatické polyestery .....	32
2.5.4 Aromatické polyestery .....	35
2.5.5 Polyvinylalkohol (PVA) .....	36
2.5.6 Modifikované polyolefiny .....	36
<b>3. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST .....</b>	<b>38</b>
<b>3.1 Vlastnosti zkoušeného biopolymeru .....</b>	<b>38</b>
<b>3.2 Výroba zkušebních těles .....</b>	<b>39</b>
<b>3.3 Prostředí biodegradace .....</b>	<b>40</b>

---

3.3.1 Vodné roztoky .....	40
3.3.2 Domácí kompost .....	41
<b>3.4 Metodiky hodnocení vlastností biopolymeru .....</b>	<b>41</b>
3.4.1 Stanovení ohybových vlastností .....	42
3.4.2 Stanovení tahových vlastností .....	45
3.4.3 Stanovení rázových vlastností (Izod) .....	47
3.4.4 Stanovení tvrdosti (Shore) .....	50
<b>4. VYHODNOCENÍ VÝSLEDKŮ A JEJICH DISKUZE .....</b>	<b>53</b>
4.1 Vyhodnocení ohybových vlastností .....	53
4.2 Vyhodnocení tahových vlastností .....	55
4.3 Vyhodnocení rázových vlastností .....	57
4.4 Vyhodnocení tvrdosti .....	58
4.5 Zhodnocení vzhledu biopolymeru .....	59
4.6 Průběh hodnot pH vodného prostředí ve sledovaném období .....	61
<b>5. ZÁVĚR .....</b>	<b>63</b>
<b>6. LITERATURA .....</b>	<b>66</b>



## Seznam použitých zkratk a symbolů

ASTM	Americká společnost pro testování materiálů (American Society for Testing and Materials)
ČSN	Česká technická norma
HDPE	Vysokohustotní polyethylen
LDPE	Nízkohustotní polyethylen
LLDPE	Lineární nízkohustotní polyethylen
PA	Polyamid
PBAT	Polybutylenadipát tereftalát
PBS	Polybutylensukcinát
PBSA	Polybutylensukcinát adipát
PBST	Polybutylensukcinát tereftalát
PBT	Polybutylen tereftalát
PCL	Polykaprolakton
PE	Polyethylen
PET	Polyethylentereftalát
PGA	Polyglykolová kyselina
PHA	Polyhydroxyalkanoát
PHB	Polyhydroxybutyrátu
PHH	Polyhydroxyhexanoát
PHV	Polyhydroxyvalerátu
PLA	Kyselina polymléčná (polylactic acid)
PS	Polystyren
PSM <sup>®</sup>	Biodegradovatelný polymer na bázi škrobu (Plastarch material)
PTMAT	Polytetramethylenadipát tereftalát
PVA	Polyvinylalkohol
PVC	Polyvinylchlorid
C	Uhlík
CO <sub>2</sub>	Oxid uhličitý
H <sub>2</sub> O	Voda
N	Dusík
NH <sub>4</sub>	Amonný kationt

---

$\text{NO}_2$	Dusitanový aniont
$\text{NO}_3$	Dusičnanový aniont
$\text{O}_2$	Kyslík
pH	Vodíkový exponent (potenciál)
DNA	Deoxyribonukleová kyselina
RNA	Ribonukleová kyselina
HDT	Teplota tvarové stálosti [°C]
MFR	Index toku taveniny [g/10min]
$\lambda$	Vlnová délka [nm]
$T_C$	Teplota krystalizace [°C]
$T_g$	Teplota skelného přechodu [°C]
$T_m$	Teplota tání [°C]
$T_1$	Teplota v prvním pásmu stroje [°C]
$T_2$	Teplota v druhém pásmu stroje [°C]
$T_3$	Teplota v třetím pásmu stroje [°C]
$I_t$	Proud na trysce [A]
$t_c$	Celková doba cyklu [s]
$t_{ch}$	Doba chlazení po plastikaci [s]
$t_m$	Doba manipulace [s]
$t_n$	Doba plastikace [s]
$t_s$	Doba strojních mezičasů [s]
$t_v$	Doba vstřiku a dotlaku [s]
$p_u$	Uzavírací tlak [MPa]
$p_v$	Vstřikovací tlak [MPa]
$E_F$	Modul pružnosti v ohybu [MPa]
$\varepsilon_{0,05}$	Hodnota deformace 0,05 %
$\varepsilon_{0,25}$	Hodnota deformace 0,25 %
$\sigma_{0,05}$	Napětí při deformaci $\varepsilon_{0,05}$ [MPa]
$\sigma_{0,25}$	Napětí při deformaci $\varepsilon_{0,25}$ [MPa]
$\sigma_{fM}$	Mez pevnosti v ohybu [MPa]
$\varepsilon_B$	poměrné prodloužení při přetržení v tahu [%]

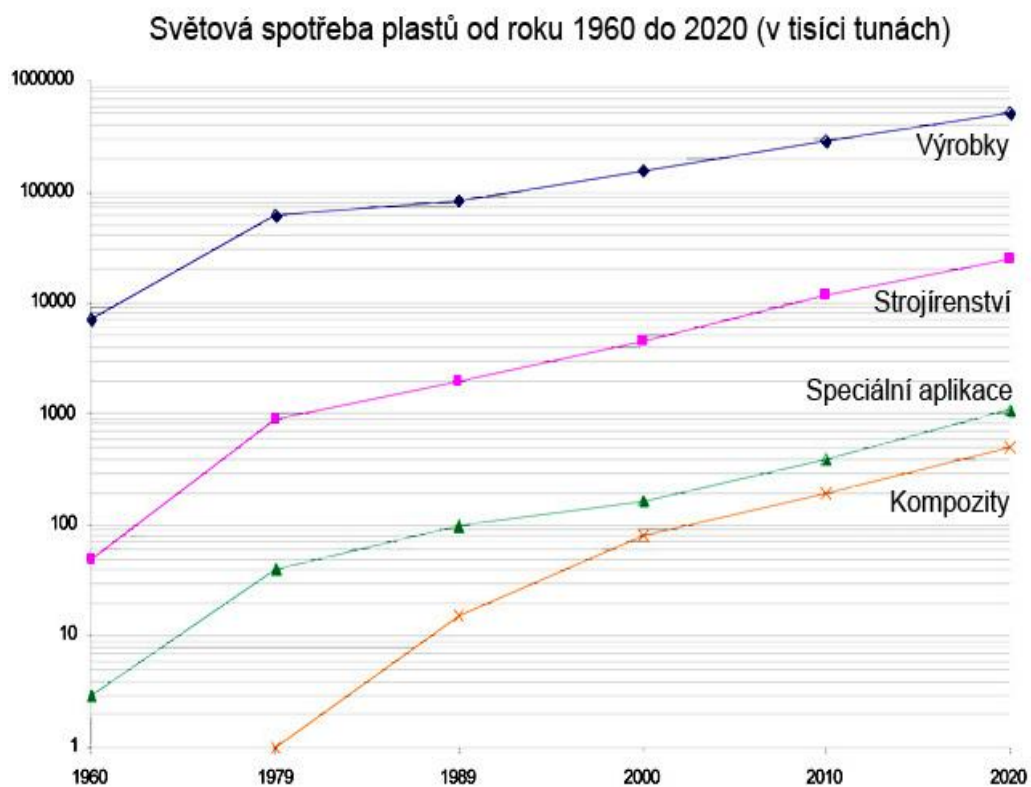
---

---

$\varepsilon_M$	poměrné prodloužení na mezi pevnosti v tahu [%]
$\varepsilon_y$	poměrné prodloužení na mezi kluzu v tahu [%]
$\sigma_B$	Napětí v tahu při přetržení [MPa]
$\sigma_M$	Mez pevnosti v tahu [MPa]
$\sigma_y$	Mez kluzu v tahu [MPa]
$a_{iA}$	Vrubová houževnatost Izod pro tělesa opatřená vrubem A [kJ.m <sup>-2</sup> ]
$b_A$	Šířka zkušebního tělesa pod vrubem [mm]
$E_C$	Energie při přeražení zkušebního tělesa [J]
$h$	Tloušťka zkušebního tělesa [mm]

## 1. ÚVOD

Mnohé epochy ve vývoji lidstva a techniky jsou pojmenovány podle materiálů, které výrazně posunuly vývoj civilizace kupředu - namátkou jmenujme dobu železnou či dobu bronzovou. Pokud jde o začínající 21. století, mnozí odborníci zastávají názor, že půjde o století plastů. Polymerní materiály představují nejvýznamnější segment výroby a spotřeby podle objemu mezi všemi technickými materiály. V současnosti není srovnatelný obor, pokud se týká inovačních pokroků, novinek v materiálech, technologiích zpracování i finálních výrobců. V ČR jsou největšími odběrateli celkové plastikářské produkce odvětví výroby automobilů s podílem 26 % a dále průmysl výroby obalů s 21 %, který je nejproblémovější z hlediska likvidace odpadu [1].



Obr. 1.1 Světová spotřeba plastů od roku 1960 s předpokladem do roku 2020 [2]

Produkce plastů enormně narůstá a v příštím desetiletí by měla spotřeba na hlavu v západní Evropě, Severní Americe a Japonsku vzrůst celkově o necelých 50 % a na dalších kontinentech (východní Evropě a Asii) až o 100% [1]. Tyto značné nárůsty spotřeby plastů za poslední roky (viz obr.

1.1), mají neblahý vliv na ekologii. Ve světě se ročně vyprodukuje 200 milionů tun plastu a dvacet procent z tohoto množství spotřebuje Evropa. Ze 40 milionů tun Evropané recyklují jenom čtvrtinu a zbytek jde na skládky. Ve zbytku světa je situace s recyklací ještě horší. Většina plastových obalů končí na skládkách a tato situace se do budoucna bude ještě zhoršovat, pokud se nezmění přístup k recyklaci anebo technologii výroby plastů [3]. Další environmentální možností mimo recyklace je výroba přírodně odbouratelných biopolymerů, které by mohly do budoucna nahradit běžné neodbouratelné syntetické plasty a tak snížit růst skládek.

Pod pojmem syntetické polymery (plasty) si můžeme představit konstrukční materiály s dlouhou životností, která činí 100 let (nejedná se však o aplikační životnost), podle některých studií však lze počítat i s tisíciletou životností s ohledem na typ plastu. Plasty v obalové technice, která disponuje největším obsahem odpadu, dosahují životnosti až 250 let.

Budoucnost polymerů je nezpochybnitelná, rozvoj materiálových modifikací a inovačních prvků na poli polymerů dynamicky roste. Vývoj těchto materiálu by se dal rozdělit do dvou základních skupin. První skupinou je vývoj a modifikace komoditních polymerů a rozšíření technologických vlastností pro běžné aplikace. Do druhé skupiny spadá výzkum nových druhů polymerních materiálů (High-tech polymery) pro speciální aplikace. Speciální pokrokové polymery jsou seskupení polymerních materiálů s inovačními technologiemi (biotechnologií, nanotechnologií, a jinými) a lze sem zařadit polymerní nanomateriály (nanokompozity), biopolymery (biokompozity), inteligentní polymerní materiály i systémy a jiné.

Celosvětově nejpoužívanější konvenční plasty jako PE a PP se stávají pro svůj objem ve výrobě cílem pro modifikace, které jsou zaměřeny na přírodní odbouratelnost a nenáročnost. Přírodně odbouratelné plasty se nazývají biopolymery, které jsou silným rostoucím konkurentem pro konvenční plasty. Jejich výroba je zatím v počátcích, ale počítá se s jejím výrazným rozšířením [4]. Aby biopolymer byl materiál stoprocentně odbouratelný, musí být odbouratelné všechny jeho složky a přísady, tudíž i barviva, plniva atd.

Tato diplomová práce se zabývá závislosti vlivu degradace biopolymeru na mechanické vlastnosti v různém prostředí degradace na základě

experimentálního měření. Studie degradace probíhala v zásaditém, kyselém a neutrálním roztoku vody i v domácím kompostu, který byl volen dle diplomové práce [5]. Teoretická část obsahuje faktory a informace ovlivňující průběh degradace biopolymeru a další možnosti volby materiálu. V experimentální části je popsána výroba zkušebních vzorků, průběh kompostování vzorků, exponování vzorků vodnímu prostředí a hodnocení experimentálních měření mechanických vlastností v souvislosti s degradací materiálů v těchto prostředích.

## 2. TEORETICKÁ ČÁST

Naprostá většina syntetických polymerů (plastů) je přirozenou biologickou cestou nerozložitelná, nebo je v nejlepším případě rozložitelná za velmi dlouhou dobu, přesahující ekologické požadavky. Biopolymery představují relativně novou třídu materiálů, které mají mnoho společného s konvenčními plasty, avšak odlišují se především užitím obnovitelných zdrojů při jejich výrobě, schopností rozkladu a opětovného zařazení do látkového koloběhu. Veškeré biopolymery lze zpracovávat technologiemi jako klasické plasty, jejichž surovinovou základnou je ropa.

### 2.1 Charakteristika biopolymerů

V České republice zatím není přesně definován pojem „bioplast“ nebo „biopolymer“. Můžeme proto mluvit jak o materiálu, který je biologicky odbouratelný (biodegradabilní), nebo to může být polymerní materiál, který obsahuje více či méně surovin, pocházejících z obnovitelných zdrojů. Například v Japonsku se polymerní materiál může označovat předponou „Bio“ pouze v případě, že minimálně čtvrtina jeho hmotnosti pochází ze surovin z obnovitelných zdrojů [5]. Je však pravidlem, že čím větší je stupeň chemické úpravy biopolymeru, tím obtížněji podléhá biologickému rozkladu.

Na českém trhu se lze již setkat s řadou produktů vyrobených z bioplastů. Nejčastěji se jedná o různé nádoby pro jednorázové použití (kelímky, příbory, obaly atd.). V porovnání s klasickými výrobky vyrobenými ze syntetických plastů hovoří v neprospěch bioplastových výrobků jejich vyšší cena. Je však pravděpodobně otázkou času, kdy se tlakem stále sílící skupiny ekologicky smýšlejících spotřebitelů tyto zajímavé materiály ve svém použití rozšíří. S biokompostovatelnými plasty se již mohou setkat například zákazníci v České republice obchodního řetězce Interspar (viz obr. 2.1), který začal na svých prodejnách prodávat takzvanou „biotašku“ připravenou z bramborového škrobu. Cena biotašky je stanovená na devět korun za kus, což je srovnatelné s taškou vyrobenou z PVC. Interspar uvádí, že i přes technologicky náročné výrobní procesy jsou bioobaly jen o něco málo dražší než běžné obaly ze syntetických plastů [6].

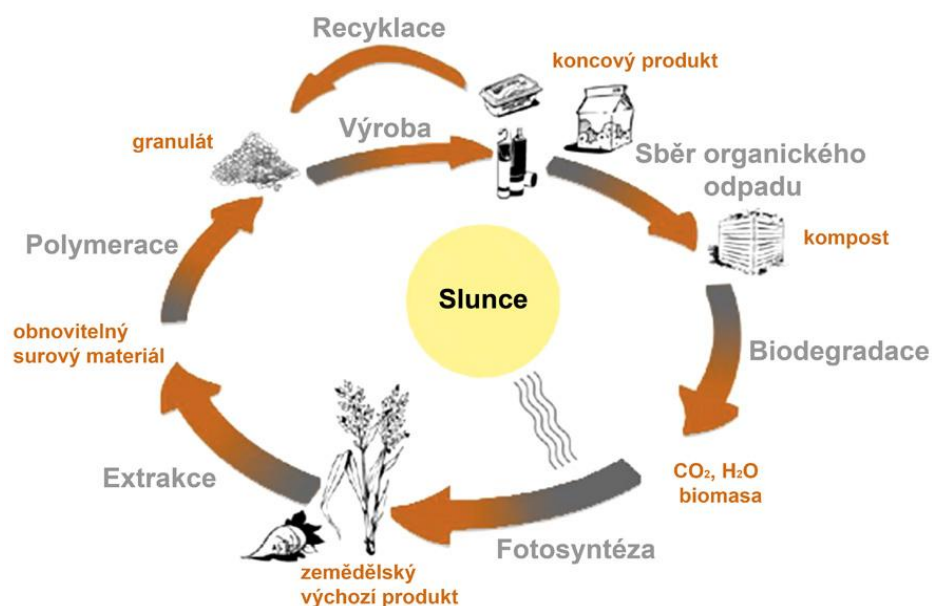


Obr. 2.1 Bio taška Interspar [7]

## 2.2 Environmentální vliv biopolymerů a jejich vlastnosti

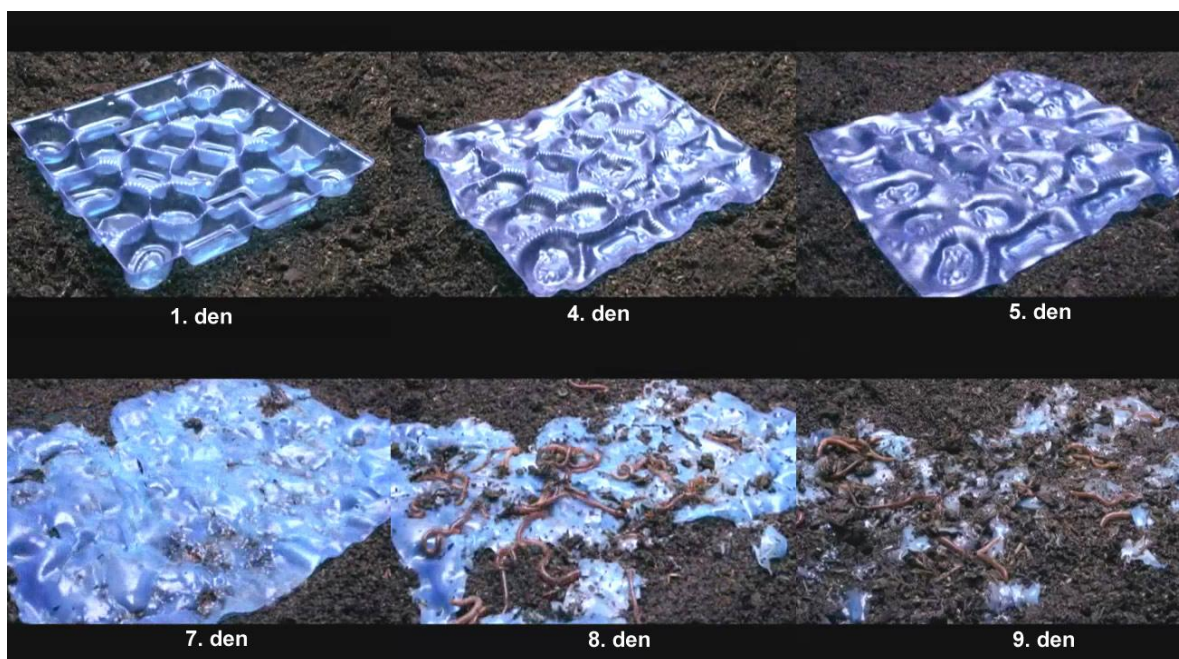
Základní výhodou tohoto přírodního plastu je jeho nekonečný cyklus, který nemá neblahý vliv na environmentální prostředí (viz obr. 2.2). Biopolymery vznikají běžnou polymerací z obnovitelných surových materiálů jako většina plastů. Obnovitelný surový materiál je získán extrakcí z výchozího zemědělského produktu, z něhož je následně připraven granulát a v konečné fázi také výsledný produkt. Tento produkt, po skončení své životnosti, lze umístit do kompostu, kde proběhne biodegradace na  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  a biomasu. O rozložení biopolymerů na  $\text{CO}_2$  a  $\text{H}_2\text{O}$  se v přírodě starají mikroorganismy (tj. řasy, mikroby, bakterie, houby, atd.) a někdy také makroorganismy (malí hlodavci). Proces rozložení biopolymeru na plyny a zbytkovou biomasu je označován jako mineralizace. V další fázi se slunečním zářením aktivuje fotosyntéza v rostlinných buňkách (pomocí chlorofylu - zelený pigment), která dodává energii k růstu nového obnovitelného surového materiálu rostlin (výchozímu zemědělskému produktu), které jsou potřeba k extrakci a vzniku. V procesu životního cyklu je možná i recyklace, která nahrazuje dlouhou cestu přeměny přírodních zdrojů, avšak je velice energeticky náročná.



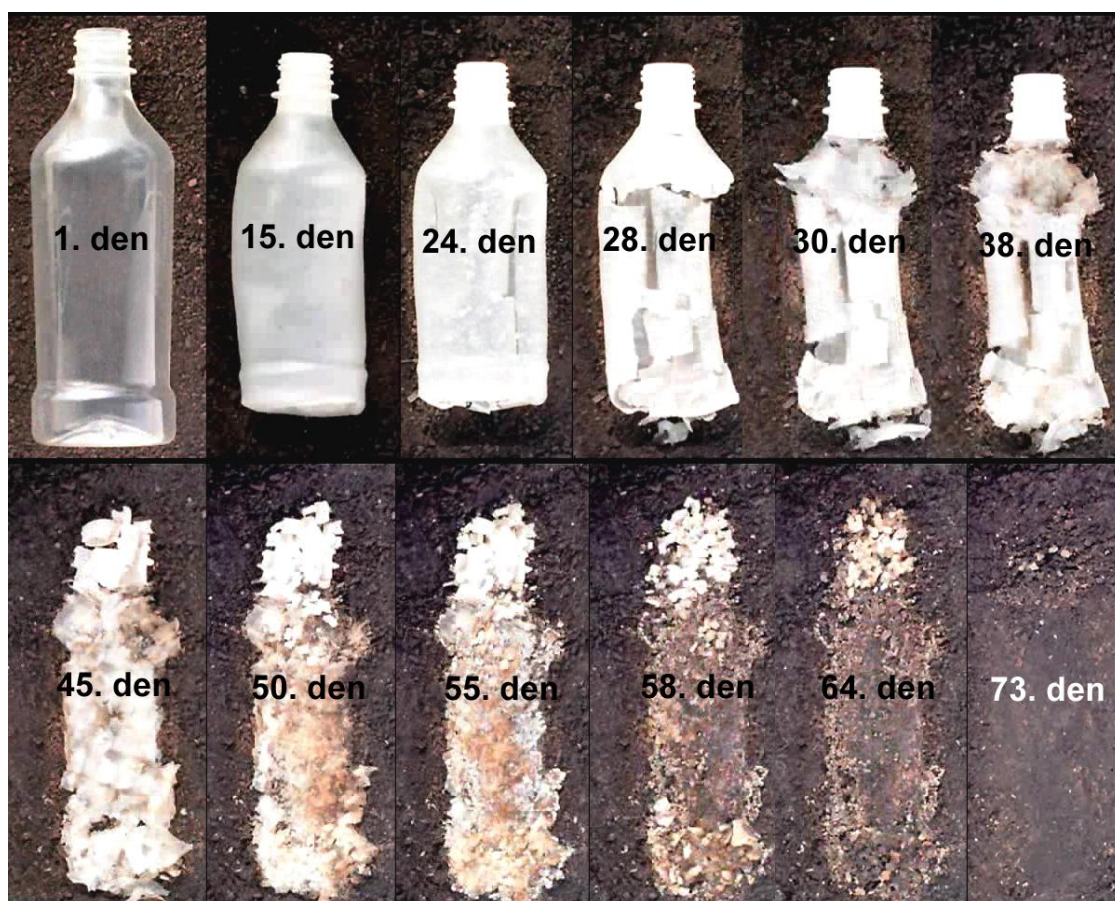


Obr. 2.2 Životní cyklus biopolymerů [8]

Schopnost kompostace biopolymerů probíhá díky biodegradaci. Biodegradace spočívá ve strukturálním a chemickém rozkladu na již zmiňovanou biomasu. Při tomto procesu probíhá strukturální dezintegrace materiálu za pomoci mikroorganismů. Čas dezintegrace materiálu se může lišit, dle použitého biopolymeru a konstrukce výrobku [9]. Například rychlejší dezintegrace obalu „Plantic“, během devíti dnů je zobrazen na obr. 2.3, pomalejší dezintegrace během 73 dní například lahev „Biota“ na obr. 2.4.



Obr. 2.3 Rozklad obalu Plantic [10]



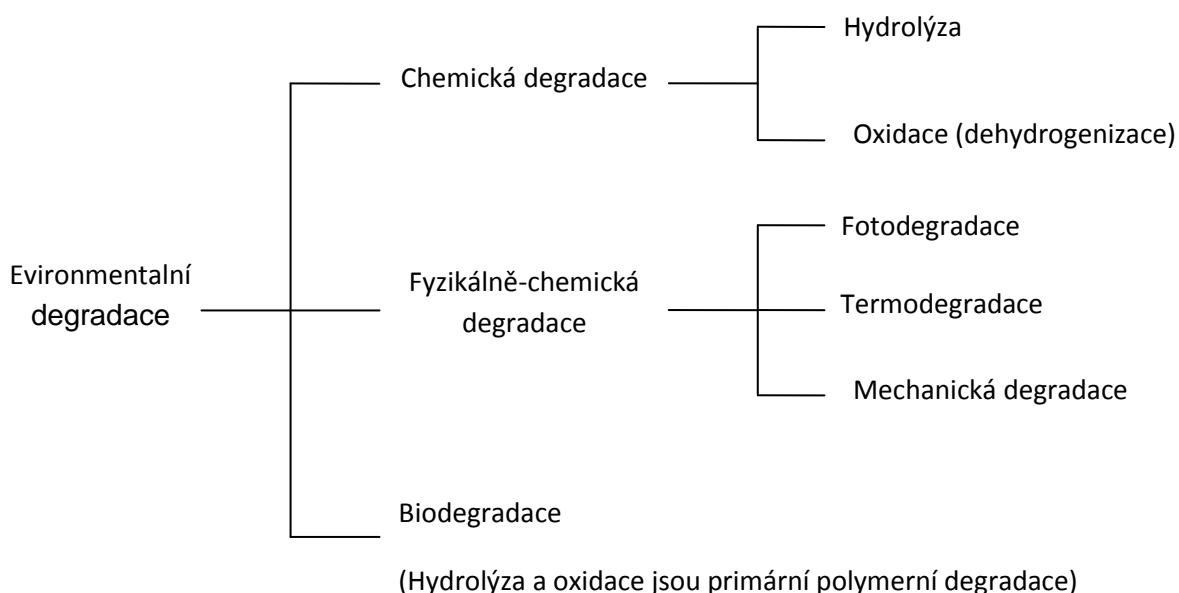
Obr. 2.4 Rozklad lahve Biota [11]

U materiálů na bázi přírodních zdrojů není důležitý jenom průběh biodegradace, ale výrobky z nich musí splňovat stejná kritéria vlastností, která se kladou na konvenční plasty. Většina biopolymerů má mechanické vlastnosti podobné se syntetickými plasty. Specifické mechanické vlastnosti, například pevnost v tahu a modul pružnosti závisí na surovině i na výrobním postupu. Konvenční polymery v obalovém průmyslu, jako například PS (polystyren) a PET (polyetylen-tereftalát) představují relativně pevné materiály, zatímco PE (polyetylen) je materiál relativně houževnatý. Biopolymery, např. PLA (polymléčná kyselina) lze různě změkčovat, a získat tak mechanické i bariérové vlastnosti podobné konvenčním polymerům, jako LDPE (polyetylen nízké hustoty), LLDPE (lineární polyetylen nízké hustoty), PS a PET, avšak hydrofilní vlastnosti jsou u většiny biopolymerů nepříznivé. Bariérové vlastnosti pro propustnost plynů jsou u biopolymerů odlišné. Porovnáním propustnosti pro vodní páru u biodegradovatelných materiálů s konvenčními materiály se ukazuje, že lze vyrábět materiály s propustností vodní páry téměř srovnatelné

s propustností určitých konvenčních plastů, avšak biopolymery musí být technologicky upraveny přímo pro tuto vlastnost [12].

## 2.3 Degradace polymerů

Degradace polymerů je nevratná změna chemické struktury a příslušných vlastností. Polymer může degradaci podléhat šesti interferenčními mechanismy (viz obr. 2.5), a to fotodegradací denním světlem, termickou degradací (zahříváním), mechanickou degradací, chemickou degradací (tj. hydrolýzou nebo oxidací pomocí chemických sloučenin) a degradací pomocí mikroorganismů (tj. biodegradace) [13].



Obr. 2.5 Rozdělení degradace

### 2.3.1 Fotodegradace

Světelné záření dopadající na ozařovaný plast může být jeho povrchem odraženo, rozptýleno, propuštěno nebo absorbováno. V případě absorpce slunečního záření se zvětší obsah energie makromolekuly a začnou probíhat fotochemické děje. Fotodegradace je skupinou fyzikálních procesů aplikujících se při degradaci plastů ultrafialovým zářením, jehož zdrojem je sluneční svit o odpovídající vlnové délce ( $\lambda = 400 - 100 \text{ nm}$ ). Ultrafialový podíl slunečního záření vyvolává obdobné reakce jako tepelná energie, dochází k trhání

řetězců, k síťování, k aktivaci oxidačních reakcí (fotooxidace). Největší část absorbované energie se spotřebuje na převod elektronového systému do vyššího kvantového stavu. Zbytek této energie je využit na tvorbu volných radikálů v makromolekulách indukujících rozklad některých plastů. Tento rozklad (fotooxidace) má stejný průběh jako termooxidace, avšak s tím rozdílem, že fotooxidační reakce je iniciována ozářením [14], [15].

### 2.3.2 Termodegradace

Termodegradace je proces, kdy dochází k tepelnému rozkladu polymeru, který je vyvolán účinkem tepelné energie. Probíhá v inertní atmosféře nebo ve vakuu (bez přítomnosti dalších degradačních vlivů). Při termické degradaci je převažujícím činitelem teplota, která ovlivňuje polymery chemicky a fyzikálně. Tyto vlivy se podílejí na rozrušování chemických vazeb a na změně konformace molekul. Obecně platí, že k roztržení molekuly dojde v místě nejslabší vazby. Se zvyšujícím se stupněm teploty se zvyšuje stupeň desintegrace molekuly plastu. Sloučeniny obsahující aktivní skupiny odštěpují během zahřívání nízkomolekulární produkty. Průběh je charakterizován vznikem těkavých produktů o různém chemickém složení a uhlíkového zbytku, jehož složení je zpravidla nedefinovatelné. V některých případech se získá monomer ve velkém výtěžku (depolymerace). Tento proces hraje důležitou roli při zpracování některých polymerů, kdy jsou vystaveny vysokým zpracovatelským teplotám [15], [16].

### 2.3.3 Chemodegradace

Chemodegradace je proces, který využívá prostředí jako zdroj chemicky účinných látek indukujících degradaci plastu, většinou v kombinaci s nějakým dalším vlivem (fyzikálním nebo biologickým). Chemodegradace je účinná především u plastů, které mají ve svém řetězci zavedeny hydroxylové, acetátové a jiné funkční skupiny. Polyetylén je díky své jednoduché molekulové stavbě z etylénových jednotek vůči chemickým vlivům relativně odolný, zatímco u plastů, v jejichž molekulách jsou přítomny hydroxylové skupiny je tato odolnost snížena, jako například u polyvinylalkoholu, který



reaguje dokonce s vodou a rozpouští se v ní. Podobně jsou méně chemicky odolné plasty, u kterých jsou vodíky etylénové jednotky nahrazeny acetátovými funkčními skupinami, jako například polyvinylacetát nebo polyakrylové kyseliny. Obecně lze říci, že čím více je na molekule polymeru funkčních skupin, tím snadněji u nich může probíhat degradace. Výjimkou je však například polytetrafluoretylen, který přestože má nahrazeny vodíky reaktivním fluorem, odolává takřka všem chemickým činidlům [16].

### 2.3.4 Biodegradace

Definicí biodegradace je uvedeno několik. Biodegradace je schopnost substance podstoupit mikrobiální útok, biodegradace je eliminace organických látek z ekosystému pomocí metabolické aktivity biocenózy (ekologicky vyvážené společenství organismů) [17]. Konečným produktem biodegradace je v optimálním případě biomasa, oxid uhličitý, voda a případně další anorganické sloučeniny (amoniak, sulfát). Biodegradace se může v přírodě odehrávat dvěma způsoby: aerobně (za přístupu vzduchu) a anaerobně (za nepřístupu vzduchu). Tyto dvě možnosti biodegradace probíhají jak v půdním tak ve vodném prostředí [13].

Plasty mohou být napadány některými mikroorganismy a ojediněle také makroorganismy. Existují různé příčiny, např. polymerní materiál může sloužit jako potrava, nebo může být poškozován enzymy, které mikroorganismy při svých životních pochodech vylučují. Napadení makroorganismy (hlodavci) může být vyvoláno tím, že napadený výrobek jim „stojí v cestě“, anebo v něm mohou cítit potravu [15]. Poškození plasty bakteriemi je možné jen za určitých podmínek a záleží na okolním prostředí místa, kde se výrobek nachází, přičemž toto prostředí musí umožňovat existenci mikroorganismů. Dále záleží také na povaze polymeru i jeho přísadách. Plasty bývají nejčastěji napadány plísněmi. Každá z těchto plísní vyžaduje pro své působení a existenci určité optimální podmínky, jestliže nejsou tyto splněny, organismus odumírá. Přesto však v místě napadení mohou i po odumření organismu zůstat spóry, z nichž mnohé mohou přestát i velmi tvrdé podmínky. Pro většinu plísní je optimální teplota 25°C až 35°C. Při nižší teplotě dochází ke zpomalení jejich růstu, který se po dosažení určité minimální teploty, zpravidla ca. 0°C, zastaví a

vegetativní části organismů odumírají. Při vyšší teplotě naopak plísně rostou do teploty 45 °C, další zvyšování teploty vede k jejich zániku. Růst plísní však nezávisí pouze na teplotě, ale také na množství vody ve vzduchu, tedy relativní vlhkosti. Pro většinu z nich je optimální relativní vlhkost vzduchu nad 95 %, pod touto hranicí dochází k poklesu růstu, v suchém prostředí nejsou plasty plísněmi napadány vůbec [15], [18].

Mezi další podmínky, které musí být splněny pro růst mikroorganismů, můžeme zařadit pH. Rozmezí hodnot pH pro růst plísní je 4 – 7, některé typy vyžadují pH = 9. Bakterie se dobře vyvíjejí v alkalickém prostředí při pH 7,4 až pH 8,5 [19]. Nejen pH, ale i sluneční záření, zejména ultrafialové, má vliv na funkci plísní. Delší působení tohoto záření mikroorganismy ničí. Infračervené záření zvyšuje teplotu nad hranici optimální teploty, což vede, jak je uvedeno výše, také k zániku plísně.

Důležitým faktorem odolnosti plastů vůči degradaci je rovněž jejich chemické složení a složení použitých přísad. Mikroorganismy získávají při biodegradaci plastových materiálů jejich rozkladem některé biogenní prvky (uhlík, dusík, síru, fosfor atd.), které jsou nezbytné pro jejich výstavbu a také jim slouží jako zdroj energie [15].

#### **2.3.4.1 Aerobní biodegradace**

Aerobní proces nebo prostředí je takové, ve kterém je dostatečné množství molekulárního kyslíku ( $O_2$ ). Množství kyslíku hodnotíme především dle potřeb mikroorganismů, které v daném prostředí žijí. Příkladem aerobní procesní přeměny biodegradace materiálu je hlavně kompostování (viz obr. 2.6 a kap. 2.4). Při kompostování dochází k postupnému rozkladu organických látek pomocí biologických činitelů na  $CO_2$ ,  $H_2O$ , humus a minerální soli. Pevný zbytek je nazýván kompostem. Opakem aerobního prostředí je prostředí anaerobní, kde není přítomen molekulární kyslík ( $O_2$ ), nebo jen ve velmi malých koncentracích [20].



Obr. 2.6 Kompost [21]

#### **2.3.4.2 Anaerobní biodegradace**

K anaerobní biodegradaci dochází v případě, že k danému místu nepronikne kyslík. Proces je pak umožněn pomocí anaerobních bakterií. K tomuto jevu dochází například při umístění biodegradovatelného plastu na skládku. Díky velkému množství odpadků tam dochází jejich tíhou ke značnému stlačení, které je natolik velké, že ke spodním vrstvám se kyslík nedostane. Jako vedlejší produkt vzniká bioplyn (metan - 50% až 80 % a oxid uhličitý - 20% až 50 %), který lze dále využívat ke spalování a získání energie. Nedojde-li k úplné biodegradaci, vzniká ještě zbytkový odpad, který lze dále rozložit například kompostací. Pouhou anaerobní biodegradací není tedy možné dosáhnout úplného rozkladu dané látky [5].

#### **2.4 Kompostování biopolymerů**

Jak již bylo uvedeno kompostování je biologický proces, při kterém dochází k odbourávání biologických látek a jejich převedení na stabilní humusové složky. Konečnými produkty kompostování jsou tedy voda,  $\text{CO}_2$ , minerální soli a humus, který vyrovnává půdní kyselost. Při kompostování dochází k hydrolýze bílkovin, sacharidů, tuků a objem látek se sníží o 30 %. Proces probíhá tak, že půdní bakterie napadají organické látky a vlivem jejich činnosti dojde ke zvýšení teploty až na  $50^\circ\text{C}$  [20]. Při této teplotě se množí termofilní bakterie, které zvýší teplotu až na  $70^\circ\text{C}$ , která napomáhá rozkladu organických látek, a také při ní vznikají houby, které pokračují v jejich rozkladu

[17]. Důležitou roli hrají také enzymy produkované mikroorganismy, hlavně celulóza a xylanáza, jejichž nejvyšší aktivita byla pozorována kolem šedesátého dne kompostování [18].

#### 2.4.1 Rozdělení kompostace

V zásadě lze kompostování rozdělit na :

- domácí
- komunitní
- komunální

Domácí (viz obr. 2.7) a komunitní kompostování je jednoduché, probíhá v kompostérech a liší se pouze jejich velikostí, případně počtem přispěvovatelů. Pouze malé množství biodegradovatelných plastů je vhodné k domácí, nebo komunitní kompostaci [9]. Při tomto kompostování je aerace (provzdušňování) zajišťována převážně přírodními fyzikálními pochody – tj. difuzí (rozptylování částic) a konvekcí (prouděním) [20].



Obr. 2.7 Domácí kompost [22]

V případě komunálního kompostování dochází k ideálním podmínkám pro rozkladné činitele, je zde udržována teplota na hodnotách 50°C až 60 °C, dodržováno ideální provzdušnění a další faktory (například pH, obsah N, aj.). Aerace je realizována ve větší míře mechanizovaným překopáváním pomocí překopávačů. Aeraci lze také zajistit nuceně, kdy je výměna vzduchu do



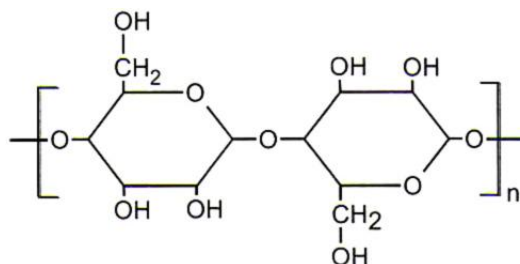
kompostovaného materiálu zabezpečena vháněním či odsáváním vzduchu. Tento způsob kompostování je zejména vhodný pro většinu biodegradabilních plastů. Bioplasty je třeba tedy třídit a zajistit jejich dopravu na místo komunální kompostace, což vyžaduje další složku tříděného odpadu nebo zpětný odběr obalových materiálů u obchodníků a je nutné vyvinout komplexní systém, včetně zapojení státních institucí a jednotlivých legislativních úprav, jinak by nebylo nasazení biodegradabilních polymerních materiálů efektivní [15], [20].

#### **2.4.2 Norma půdního testování**

Standardní zkušební metodou pro zkoušení biodegradace se stala norma organizace ASTM (American Society for Testing and Materials). Norma kontrolovaného kompostování je označovaná ASTM 5338-92. Metoda je založena na hodnocení produkce oxidu uhličitého, který vzniká biodegradací a rozkladem materiálu [23]. Mikroorganismy si při své aktivitě vytváří vhodnou teplotu procesu, proto u tohoto testu není přizpůsobována teplota uměle. V průběhu metody se také sledují změny teploty a pH a po ukončení degradace se doporučuje změřit poměr C/N,  $\text{NH}_4$ ,  $\text{NO}_3$ ,  $\text{NO}_2$ , sušinu, spalitelné látky a humifikaci [24]. Humifikace je proces, při kterém dochází k mikrobiální resyntéze, částečnému rozkladu mrtvé organické hmoty, vzájemné kondenzaci a polymeraci jednotlivých produktů [25].

#### **2.5 Biologické polymery**

Biologické polymery, taktéž známy pod názvem biopolymery, jsou vysokomolekulární látky produkované biochemickými reakcemi u rostlin, zvířat a mikroorganismů. Základní stavební chemickou jednotkou polymerního řetězce je kyslík nebo dusík, který je v něm narozdíl od syntetických polymerů vždy obsažen (viz obr. 2.8). Právě přítomnost uvedených prvků umožňuje těmto materiálům biologický rozklad.



Obr. 2.8 Makromolekulární řetězec biopolymeru - celulózy [26]

Biopolymery, které podléhají biodegradaci, lze rozdělit do tří skupin:

- přírodní polymery jako je škrob, celulóza, proteiny, polyhydroxybutyrát atd.
- přírodní polymery biologicky či chemicky modifikované – acetát celulózy, estery lignocelulózy, kopolymery polyalkanoátů aj.
- směsi snadno biologicky degradujících polymerů s přírodními komponenty (škrob, modifikovaná celulóza, přírodní kaučuk atd.), které jsou také biodegradabilní (pozn. např. směs polyethylenu, který nepodléhá biodegradaci, se škrobem, nelze považovat za biodegradabilní materiál) [15].

Biopolymery lze rozdělit do dvou základních skupin. První skupinu tvoří biopolymery přírodního původu a patří sem všechny materiály, které jsou produkovány jako vysokomolekulární látky živými organismy. Do druhé skupiny spadají syntetické biopolymery, které se také nacházejí v přírodě, ale jejich stavební jednotka nevykazuje vysokomolekulární stav.

**Přírodní původ:**

- polysacharidy (cukry)
- proteiny (bílkoviny)
- polyestery produkované mikroorganismy
- ostatní polymery (lignin, lipidy, přírodní kaučuk)

**Syntetický původ:**

- alifatické polyestery (viz tab. 2.1)
- aromatické polyestery (viz tab. 2.1)
- polyvinylalkohol
- modifikované polyolefiny

Tab. 2.1 Rozdělení biodegradovatelných polyesterů syntetického původu [26]

Skupina		typ	Deriváty	původ	výroba
Polyestery	alifatické	PHA	PHB	přírodní	přírodní
			PHV	přírodní	přírodní
			PHH	přírodní	přírodní
		PGA		přírodní/ minerální	synteticky
		PLA		přírodní/ minerální	synteticky
		PBS	PBSA	minerální	synteticky
		PCL		minerální	synteticky
	aromatické	PBT	PBAT	minerální	synteticky
			PBST	minerální	synteticky
			PTMAT	minerální	synteticky

V současné době, je na trhu využíváno velkosériově několik druhů biopolymerů. Tyto typy se rozrůstají a modifikují, ale pořád je stlačuje a omezuje vyšší cena oproti konvenčním polymerům. Nejrozšířenější použití a aplikace biopolymeru obsahuje obalový průmysl, který je významný při aplikaci konvenčních polymerů ve výrobě.

### 2.5.1 Polysacharidy

Polysacharidy tvoří velkou skupinu biopolymerů, do které náleží celulóza, škrob, glykogen, chitin a další [27]. Polysacharidy jsou také nazývány polymerními cukry. Jsou tvořeny monosacharidovými jednotkami, které jsou spojeny glykosidickou vazbou (kyslíkový most). Často jsou amorfni, nerozpustné ve vodě a nemají sladkou chuť. Polysacharidy můžeme popsat obecným vzorcem  $C_n (H_2O)_{n-1}$ , proto se dříve nazývaly karbohydráty. V přírodě jsou tyto látky velmi rozšířené, protože pro většinu organismů jsou látky zásobárnou energie nebo stavebními prostředky. Jejich stavební

jednotkou bývá většinou glukóza. Polysacharidy mohou být rostlinného (vznikají fotosyntézou) a živočišného původu.

**Polysacharidy rostlinného původu:**

- celulóza
- škrob
- inuliny
- pektiny

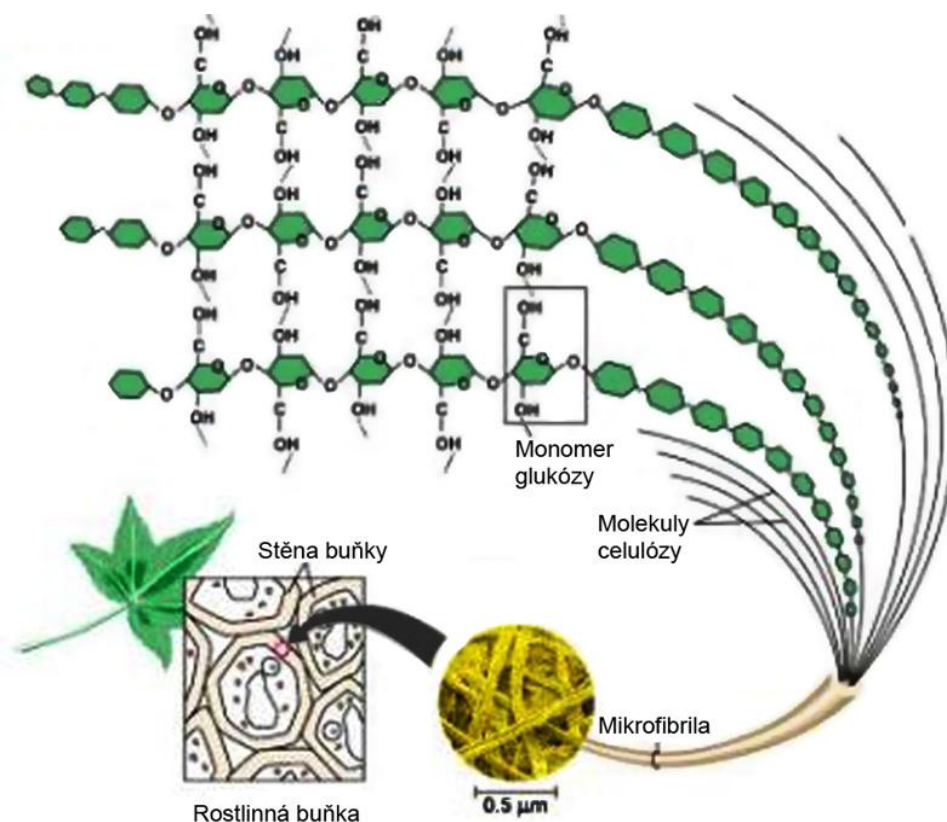
**Polysacharidy živočišného původu:**

- glykogen
- chitin

### **Celulóza**

Polysacharidy, tvoří přibližně 75% veškeré rostlinné organické hmoty na Zemi. Nejběžnějším polysacharidem je celulóza, starším názvem buničina. Každý rok je na naší planetě vytvořeno a zároveň rozloženo asi 1,5 miliardy tun této hmoty. Celulóza se v přírodě nevyskytuje samostatně, ale ve spojení s dalšími látkami, např. hemicelulózou, ligninem, pektinem a voskem [26]. Získává se z bavlny, produktu bavlníku, nebo ze dřeva ve formě vybělené dřevěné celulózy. Tvoří jí nerozvětvené glukózové řetězce s průměrným stupněm polymerace až 9000, které jsou zcela nerozpustné ve vodě.

Celulóza tvoří větší část rostlinné tkáně a je hlavním vyztužujícím prvkem rostlinných buněčných stěn (viz obr. 2.9), zajišťující pevnost a celistvost buňky. V tomto je celulóza velice perspektivní do budoucna jako náhrada syntetických vláken (skelných, uhlíkových), která se běžně přidávají do kompozitních polymerních maticí.



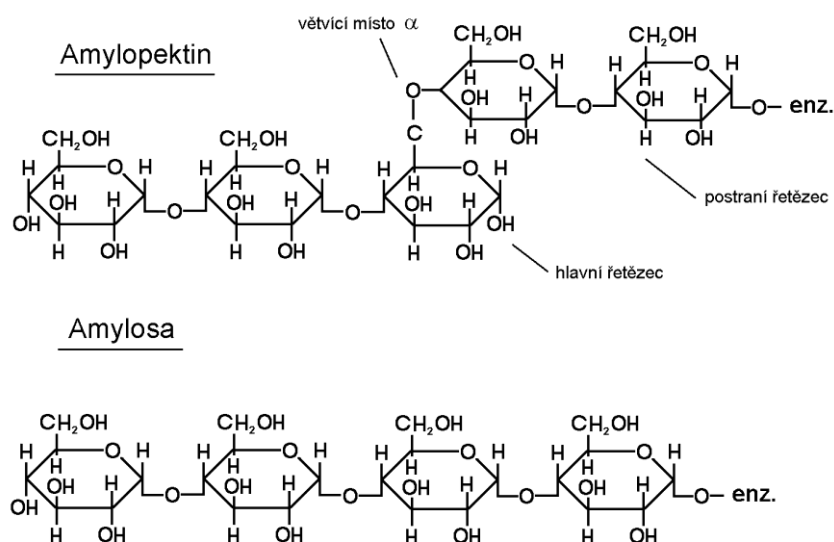
Obr. 2.9 Struktura celulózy a způsob jejího zabudování v rostlině [28]

## Škrob

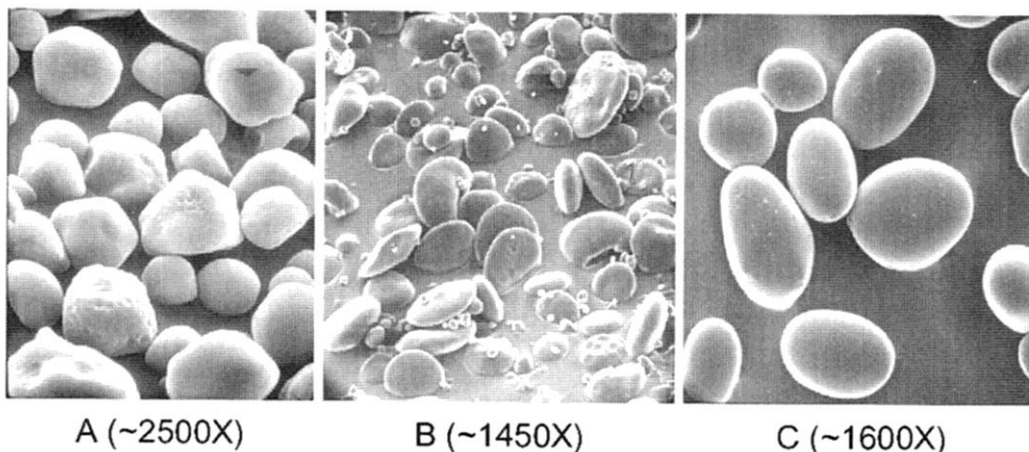
Škrob je nejdůležitějším produktem metabolismu rostlin. Hromadí se v některých orgánech jako zásobní látka. Škrob se skládá z amylosy a amylopektinu (viz obr. 2.10). Obě části škrobu jsou složeny z glukózových jednotek spojených  $\alpha(1-4)$  - vazbou. Amylosa je lineární polymer, který obsahuje několik set glukózových jednotek. Amylopektin tvoří rozvětvené molekuly, které obsahují několik tisíc glukózových jednotek. Větve jsou navázány na hlavní řetězec. Hlavními zdroji škrobu jsou brambory, rýže, pšenice a kukuřice (viz obr. 2.14) [29].

Škrob je jeden z nejlevnějších biodegradovatelných materiálů, představující potenciální materiál pro obaly. Přírodní škrob, upravený tepelně nebo působením mechanické síly, popř. kombinací obojího (destrukturalizovaný škrob), lze upravovat vytlačováním s přísadou plastifikátoru (vody, glycerolu). Získávají se výrobky s krátkým „životním cyklem“, tzn. mají limitované použití – jsou vysoce hydrofilní a nedisponují vysokou pevností. Mají jisté použití v obalové technice – např. jako fixační prostředky nahrazující pěnový polystyren.

Pro jiné aplikace, kde je vyžadována větší pevnost a odolnost (tácky, misky apod.) je nutno škrob hydrofobizovat – ve hmotě nebo povrchovou úpravou výrobku. Mechanické vlastnosti se zlepšují přidávkou aditiv, organických plniv nebo přísadou vláken [15].



Obr. 2.10 Chemická struktura škrobu [30]



Obr. 2.14 Velikost částic škrobu A) kukuřičný škrob, B) pšeničný škrob a C) bramborový škrob [31]

## Glykogen

Glykogen neboli živočišný škrob je zásobním polysacharidem v těle živočichů, nejvíce se nachází v játrech a buňkách kosterního svalstva. Glykogen je vysoce větvený polymer glukózy (polyglukan) a jeho struktura odpovídá struktuře amylopektinu. Živočišný škrob je dobře rozpustný ve vodě.

## Chitin

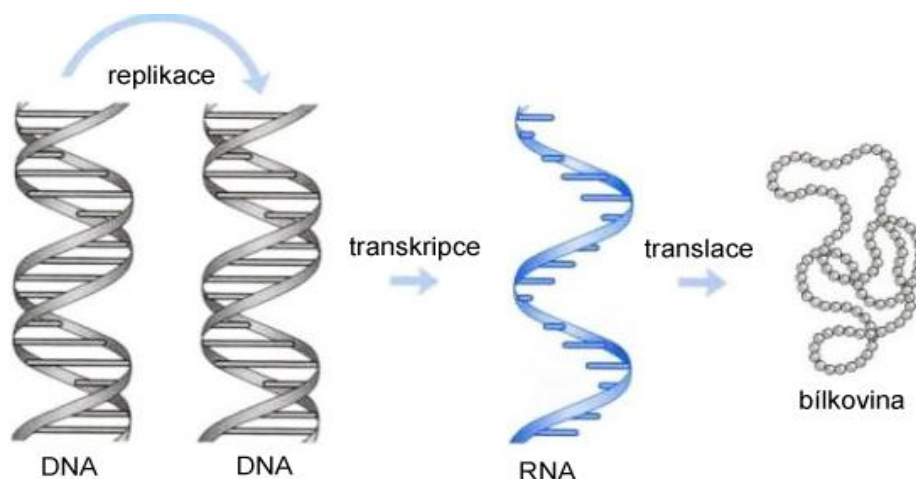
Chitin je chemicky velmi podobný celulóze, pouze má na uhlíku C<sub>2</sub> místo hydroxylové skupiny navázanou skupinu acetamidovou. Díky své houževnatosti, tvrdosti a snadné biodegradaci se využívá v některých chirurgických pomůckách.

### 2.5.2 Proteiny

Bílkoviny jsou vysokomolekulární přírodní látky složené z řetězců aminokyselin peptidovou vazbou [32]. Vznikají transkripcí RNA z DNA a následnou translací RNA na aminokyselinový řetězec, který je pomocí vazebných sil v molekule konformován v bílkovinu (viz obr. 2.11). Odborně se nazývají proteiny a patří mezi biopolymery, které jsou degradovatelné enzymy (biokatalyzátory). Proteiny mají relativní molekulární hmotností  $10^3$  až  $10^6$  a jsou podstatou všech živých organismů.

Podle počtu aminokyselin, které jsou v molekule navázány peptidovou vazbou, je rozlišujeme na oligopeptidy (2–10 aminokyselin), polypeptidy (11–100 aminokyselin) a vlastní bílkoviny - proteiny (více než 100 aminokyselin).

Bílkoviny jsou základem všech známých organismů, kde plní nejrůznější funkce jako například: stavební (kolagen, elastin, keratin), transportní a skladovací (hemoglobin, transferin), zajišťující pohyb (aktin, myosin), katalytické, řídící a regulační funkce (enzymy, hormony, receptory, a další), i funkce ochranné a obranné (imunoglobulin, fibrin, fibrinogen).



Obr. 2.11 Transkripce a translace [33]

Kombinací následujících 20 (ve skutečnosti 21) biogenních aminokyselin jsou tvořeny všechny známé bílkoviny.

Alifatické aminokyseliny: Alanin, Leucin, Isoleucin, Valin, Prolin.

Aromatické: Fenylalanin, Tryptofan, Tyrosin, Histidin.

Polární: Glycin, Serin, Threonin, Asparagin, Glutamin, Cystein, Methionin.

Bazické: Lysin, Arginin.

Kyselé: Kyselina asparagová, Kyselina glutamová.

21. aminokyselina: Selenocystein

### 2.5.3 Alifatické polyestery

Synteticky vyráběné alifatické polyestery jsou obecně náchylné k hydrolýze, mají vysoký bod tání a jsou biodegradovatelné. Patří sem zde kyselina polyglykolová (PGA) a kyselina polylaktidová (PLA), které se řadí mezi semikrystalické plasty. Obě kyseliny spolu mohou vytvářet kopolymery. Jistou zvláštností je jejich dvojí původ - mohou být vyrobeny jak z monomerů vyskytujících se v přírodě (glykolovou a mléčnou kyselinou), tak získány z minerálních zdrojů [26].

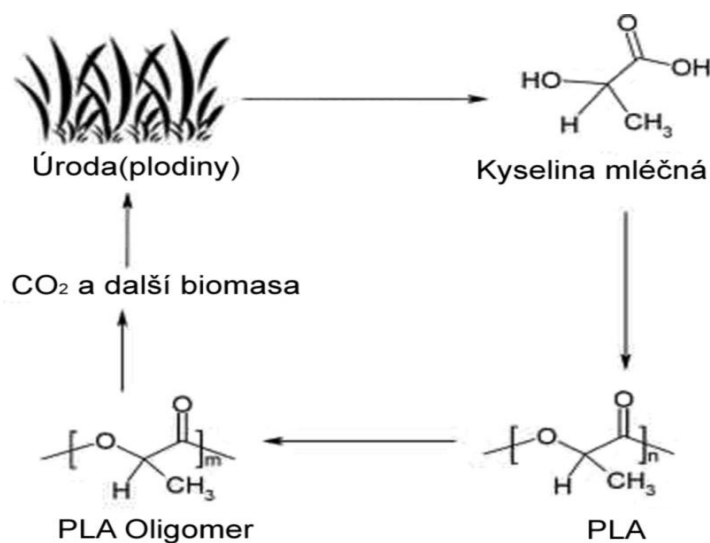
#### Polyglykolová kyselina (PGA)

Polyglykolová kyselina je termoplastický materiál s vyšším stupněm krystalinity v rozmezí 45% až 75%. Může být vyrobena z glykolové kyseliny polykondenzací nebo speciální polymercí (ring-opening polymerization). PGA má dobrou odolnost proti většině organických rozpouštědel. Zpracování může být provedeno extruzí, vstřikováním a vytlačováním. Mechanické vlastnosti u toho materiálu jsou velmi dobré, převážně pevnost a i modul pružnosti. Materiál ztrácí vlivem biodegradace asi 50 % pevnosti po 2 týdnech a 100 % pevnosti po 4 týdnech. K úplnému rozkladu dochází za 3-6 měsíců [26]. Degradace PGA závisí na teplotě, pH, molekulové hmotnosti a stupni krystalinity. Nejrozšířenější aplikace tohoto polymeru jsou v lékařství, používá se na stehy, implantáty a pro farmaceutická časová léčiva.



## Polylaktidová kyselina (PLA)

Polylaktidová kyselina se také nazývá jako Polymléčná kyselina, což je odvozeno z anglického názvu „Polylactic acid“. Jedná se o termoplastický polymer, který je převážně získáván z kukuřičného škrobu nebo cukrové třtiny. Pro produkci je využit proces fermentace (kvašení) [34]. Produktem je oligomer, který následovně musí být katalyticky dimerzován na produkt vhodný k polymerizaci (viz obr. 2.12). Krystalinita se pohybuje kolem 37%, interval teplot skleného přechodu je 45°C až 70°C, teplota tání se pohybuje v rozmezí 155°C až 170°C. PLA vykazuje vyšší hydrofobnost a vyšší odolnost k hydrolýze než PGA. Často se také používá PLA v kombinaci s PGA, čím vznikne kopolymer polylaktidová-glykolové kyseliny (PLGA). Tyto kopolyмеры se využívají především na poli kontrolovaného uvolňování léčiv. Například kopolymer ve složení 50% PGA a 50% PLA degraduje rychleji, než jeden či druhý homopolymer. Pro zlepšené vlastnosti se používá i kopolymerace s PCL, PHA a dalšími biopolymery.



Obr. 2.12 Životní cyklus PLA [35]

PLA je semikrystalický plast, který lze připravit jako amorfni až semikrystalický, s podílem krystalických fází maximálně 40%. Podle stupně krystalinity se odvíjí i míra jeho biodegradability, zatímco amorfni lze ve vhodném prostředí rozložit již za několik týdnů, s nejvyššími krystalickými

podíly se rozkládá až několik let. Vlastnosti PLA jsou do jisté míry srovnatelné s PET, výrobky jsou vysoce čiré a mají dobrou propustnost plynů, proto jsou obzvláště vhodné k balení potravin. PLA má oproti běžným obalovým materiálům vysoký modul pružnosti v tahu (až 3,5 GPa), jenž umožňuje vyrábět tenkostěnné, lehké a tuhé výrobky v tomto odvětví. Použití tohoto materiálu je široké, v dnešní době se dostává více do podvědomí díky firmám, které se snaží zviditelnit environmentální problémy. Například finská firma Nokia chce příští rok přijít se čtyřiceti novými modely mobilních telefonů, které budou mít kryty a baterie z biodegradovatelného polymeru PLA (viz obr. 2.13) [5], [36].

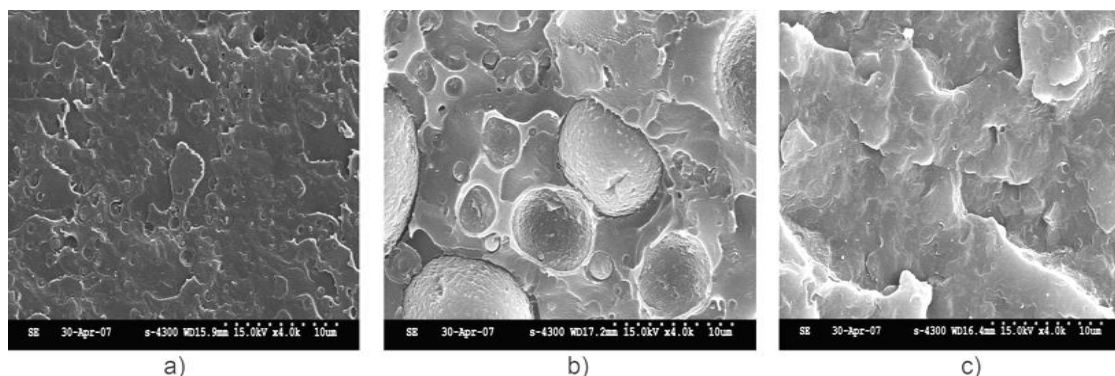


Obr. 2.13 Nokia Aeon vyroben z PLA [36]

### **Polybutylensukcinát (PBS)**

Polybutylensukcinát vykazuje obdobné vlastnosti jako PET a velmi často se také používá jako polymerní směs s PLA (dobré vazby se škrobem), s nímž má podobné teploty zesklňování (viz obr. 2.14). Jeho krystalinita je v rozmezí 35% až 45% a teplota tání je ca. 114°C. Přidáním adipátu do hlavní reakce řetězení se potlačí hlavní nevýhoda PBS, kterou je cena a vznikne tak PBSA [37]. Polybutylensukcinát adipát (PBSA) je tvořen stejným základem a jeho krystalinita je ve srovnání s PBS nižší, asi 20% až 35%. Teplotu skelného přechodu má pod bodem mrazu na -45°C a teplota tání je 93°C. Tento materiál se velmi blíží nízkohustotnímu polyetylenu (LDPE).

Oba tyto materiály se zpracovávají konvenčními technologiemi a využívají se především pro výrobu obalové techniky [26].



Obr. 2.14 Změna poměru obsahu polymerní směsi PLA/PBS na elektronovém mikroskopu: 90/10, b) 50/50, c) 10/90 [37]

### Polyhydroxylalkanoát (PHA)

Polyhydroxylalkanoát je lineární semikrystalický alifatický polyester, podobný PLA. Jeho cena několikanásobně převyšuje cenu běžných polyolefinů. Vzhledem k této vysoké ceně, zatím nedošlo k širšímu rozšíření, jako u PLA. Tento materiál má vysoký stupeň krystalinity v rozmezí 40 až 80%. PHA vzniká přímo z biomasy fermentací, na rozdíl od dvoustupňové výroby jako je PLA. Jako matrice kompozitu se používají v medicíně spolu s hydroxyapatitem a s vlákny kolagenu pro náhradu kostí [5].

### Polykaprolakton (PCL)

Polykaprolakton je biologicky degradovatelný semikrystalický polyester s nízkou teplotu tání okolo 58°C a nízkou teplotu zesklňování -72°C, který se typicky připravuje katalytickou polymerizací s otevřením kruhu (ring-opening polymerization)  $\epsilon$  - kaprolaktonu ( $\epsilon$  - CL). PCL je méně degradabilní než PLA a PGA. Má také dobrou odolnost vůči vodě, olejům, rozpouštědlům a chlórů. Využívá se pro výrobu chirurgických nití, vláken a kompostovatelných obalů [38], [39].

#### 2.5.4 Aromatické polyestery

Aromatické polyestery se připravují polykondenzací alifatických diolů a aromatických dikarboxylových kyselin. Aromatický kruh poskytuje polymeru výbornou odolnost k hydrolýze a působení chemických sloučenin. Hydrolýza je

velmi obtížná a tedy ani biodegradovatelnost není možná [39]. Nejznámější příklady aromatických polyesterů jsou PET a PBT, které mohou být modifikovány přísadami monomerů citlivých k hydrolýze. Tato modifikace mění polyestery na hydrolyzovatelné alifaticko-aromatické polyestery s následnou schopností k biodegradaci [26]. Patří sem polybutylenadipát tereftalát (PBAT), jenž vychází z PET a přidáním alifatického monomeru se vytváří slabá místa náchylná k hydrolýze. U tohoto polymeru lze měnit mez pevnosti v tahu od hodnot odpovídající hodnotám LDPE až po hodnoty pevných aromatických polyesterů. Dále sem patří termoplastický polytetramethylenadipát tereftalát (PTMAT), jenž je podobný LDPE, ale s lepšími vlastnostmi. Zpracovávají se z něj flexibilní fólie odolné proti protržení.

### **2.5.5 Polyvinylalkohol (PVA)**

Polymerací monomeru vinylacetátu vznikne polymer polyvinylacetát. Následovně se alkalickou hydrolýzou odstraní část acetátové skupiny polyvinylacetátu a vznikne polyvinylalkohol, který stále obsahuje určité množství polyvinylacetátových skupin, které tento polymer modifikují a jsou příčinou jeho dosti proměnlivých vlastností [39]. Stupeň polymerizace určuje molární hmotnost a stupeň alkalické hydrolýzy. Teplota skelného přechodu pro částečně hydrolyzovaný PVA je přibližně 60°C a teplota tání je od 180°C do 190°C. Teplota skleného přechodu pro plně hydrolyzovatelný PVA je 85°C a teplota tání se blíží k 230°C. Polyvinylalkohol je ataktický materiál, přestože má hydroxylové skupiny. Aplikace PVA je především pro stavební průmysl, dále se používá také na lepidla, barvy, farmaceutické produkty.

### **2.5.6 Modifikované polyolefiny**

Polyolefiny (polyetylen, polypropylen) jsou velmi odolné k hydrolýze, proto nespadají do skupiny biodegradovatelných polymerů, jsou považovány za biologicky inertní. Avšak i u nich lze docílit částečné degradace (oxidační reakce) v přírodním prostředí díky vhodným aditivům. Takto modifikované polyolefiny se mohou rozpadnout za přijatelných podmínek (tj. teplota, intenzita slunečního záření, erozivní prostředí, atd.) během měsíců i týdnů

[26]. Aditiva umožňující degradace polyolefinu se dělí do dvou následujících skupin:

- Aditiva pro úplné degradovatelné polymery.

Těmito aditivy dochází k postupnému snižování molekulární hmotnosti polyolefinu. Materiály jsou za působení těchto aditiv velmi křehké a náchylné k rozkladu pomocí mikroorganismů.

- Aditiva pro degradovatelné a kompostovatelné polymery.

Tyto aditiva výrazně urychlují biodegradaci modifikovaných polyolefinu. Používají se pro fólie na bázi polyetylénu plněného škrobem.

### 3. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Experimentální měření navazuje na diplomovou práci [5] zabývající se „Studii vlastností biopolymeru HL 103 v souvislosti s fyzikálním stárnutím“, která hodnotí fyzikální vlastnosti bioplastu v čase ve standardním prostředí. Cílem této práce a experimentálního měření je hodnocení mechanických vlastností biopolymeru vystaveného různému biodegradabilnímu prostředí. Biodegradace byla sledována po dobu 60 dnů s ohledem na dobu rozkladu udávanou výrobcem (70% za 90 dnů) a vzorky byly umístěny do čtyř prostředí: tři vzorky byly exponovány ve vodných roztocích s odlišným pH (alkalický, neutrální, kyselý) a jeden vzorek byl umístěn do domácího kompostu, odpovídajícího kompostování v běžných jarních podmínkách.

#### 3.1 Vlastnosti zkoušeného biopolymeru

K experimentálnímu měření biodegradace byl v souladu se zadáním diplomové práce použit biopolymer PSM<sup>®</sup> HL 103 od společnosti PSM (HK) Company Limited. Jedná se o biodegradabilní materiál vyrobený z kukuřičného škrobu, jehož zaručené množství v materiálu je více jak 80% [40]. Tento materiál je navržen k rychlé biodegradaci kompostováním ve velmi krátkém časovém horizontu, dle výrobce by se měl tento materiál rozložit ze 70% ca. do 90 dnů. Materiál se vyznačuje dobrou tepelnou odolností a odolností proti olejům. Technologické zpracování materiálu probíhá procesem vstřikování. Cena tohoto materiálu je nízká a velmi příznivá pro malé hromadné výrobky a výrobky se zkrácenou životností. Používá se zejména v oblasti spotřební a obalové techniky, jako jsou například talíře, obaly potravin, kelímky nápojů, plastové nádobí a další. Vybrané vlastnosti materiálu jsou uvedeny v tab. 3.1.

Tab. 3.1 Materiálové vlastnosti PSM<sup>®</sup> HL 103 [4]

veličina	jednotka	hodnota	norma	podmínky
index toku taveniny (MFR)	[g/10min]	0,4 – 2	ISO 1133	190 °C, 2,16 kg
teplota tání T <sub>m</sub>	[°C]	150 – 160	ISO 11357	10 °C/min
teplota krystalizace T <sub>c</sub>	[°C]	110 – 120	ISO 11357	10 °C/min
teplota měknutí podle Vicata	[°C]	125	ISO 306	A120
tvárová stálost za tepla (HDT)	[°C]	75	ISO 75	1,8 MPa
napětí na mezi kluzu v tahu	[MPa]	8,41	ISO 527	50 mm/min
modul pružnosti v tahu	[MPa]	1726	ISO 527	50 mm/min
prodloužení v tahu při přetržení	[%]	25,6	ISO 527	50 mm/min
napětí na mezi pevnosti v ohybu	[MPa]	11,9	ISO 178	2 mm/min
modul pružnosti v ohybu	[MPa]	1380	ISO 178	2 mm/min
vrubová houževnatost Izod	[kJ/m <sup>2</sup> ]	1,95	ISO 180	ISO 180/1eA

### 3.2 Výroba zkušebních těles

Zhotovení zkušebních těles (viz obr. 3.1) pro hodnocení mechanických vlastností materiálu během procesu biodegradace bylo provedeno na stroji ENGEL ES 25/50 a byla vyrobena v souladu s mezinárodními standardy. Technologické podmínky vstřikování jsou uvedeny v tab. 3.2.



Obr. 3.1 Zkušební tělesa z biopolymeru PSM<sup>®</sup> HL 103: 1 - Stanovení ohybových vlastností, 2 - Stanovení rázové houževnatosti metodou Izod, 3 - Stanovení tahových vlastností a tvrdosti podle Shoreho

Zkušební tělesa byla zhotovována ve vícenásobných formách obsahující dvě tvarové dutiny, které jsou plněny paralelně se směrem toku taveniny a s vtokovým ústím umístěným na konci každého tělesa v souladu s ČSN EN

ISO 294-1. Temperace forem byla zajištěna cirkulací vody v temperačních kanálech pomocí temperačního agregátu TA3.

*Tab. 3.2 Technologické podmínky vstřikování biopolymeru*

parametr	veličina	hodnota (tah a tvrdost)	hodnota (ráz a ohyb)	jednotka
teplota v I. pásmu stroje	$T_1$	150	150	[°C]
teplota v II. pásmu stroje	$T_2$	130	130	[°C]
teplota v III. pásmu stroje	$T_3$	110	110	[°C]
proud na trysce	$I_t$	0,5	0,5	[A]
doba vstřiku a dotlaku	$t_v$	15	15	[s]
doba chlazení po plastikaci	$t_{ch}$	25	25	[s]
doba manipulace	$t_m$	5	8	[s]
doba strojních mezer	$t_s$	5	5	[s]
doba plastikace	$t_p$	10	7	[s]
celková doba cyklu	$t_c$	60	60	[s]
vstřikovací tlak (hydraulický)	$p_v$	5	5	[MPa]
uzavírací tlak	$p_u$	14	14	[MPa]

### 3.3 Prostředí biodegradace

K biodegradaci polymeru byly použity tři typy vodných roztoků (viz kapitola 3.3.1) s různým pH a domácí kompost (viz kapitola 3.3.2).

#### 3.3.1 Vodné roztoky

Pro tuto část experimentu byly zvoleny tři vodné roztoky, které se lišily hodnotou pH. První roztok byl neutrální s pH=7 (se zvolenou tolerancí  $\pm 0,2$ ), druhý roztok byl kyselý s pH=2 (s tolerancí  $\pm 0,2$ ) a poslední, třetí roztok byl zásaditý, jinak také alkalický s pH=11 (s tolerancí taktéž  $\pm 0,2$ ). Roztoky byly naplněny tři pětilitrové nádoby, které byly umístěny v laboratoři za stálé teploty  $21^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ . Kontrola pH probíhala průběžně pomocí acidobazických indikátorů (lakmusovým papírkem) a také přesněji instrumentální metodou měření pH pomocí přístroje Acidimetr 333 (viz tab. 3.3). Toto digitální zařízení (viz obr. 3.2) měří s přesností 0,01 a je přímo závislé na teplotě okolí, které ovlivňuje pH. Zařízení je kalibrováno látkou o jmenovitém pH (puřem) a po každém měření se oplachuje destilovanou vodou.



Tab 3.3 Změny pH ve vodných roztocích

roztok pH	10. den	20. den	30. den	40. den	50. den	60. den
kyselé pH	1,80	2,39	1,80	2,10	2,07	2,07
neutrální pH	7,00	5,87	7,20	6,30	6,47	6,47
zásadité pH	10,80	9,19	10,82	10,20	10,64	10,58



Obr. 3.2 Měření pH pomocí přístroje ACIDIMETR 333

### 3.3.2 Domácí kompost

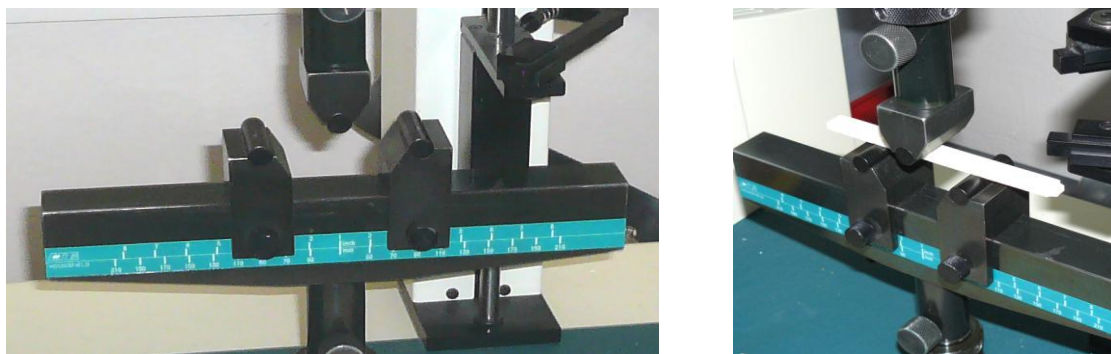
Čtvrtým hodnoceným prostředím biodegradace byl zvolen domácí kompost s aktivátorem kompostu, který urychluje kompostování organického původu. Aktivátor kompostu je vyvážená kombinace bakterií a enzymů (biokatalyzátorů), které velmi účinně a šetrně rozkládají odpad organického původu, tedy biopolymer. Po aplikaci aktivátoru kompostu s vodou na domácí kompost vznikla směs s vysokým obsahem živin, která nebyla upravena vápnem, aby nedošlo k změně pH.

### 3.4 Metodiky hodnocení vlastností biopolymeru

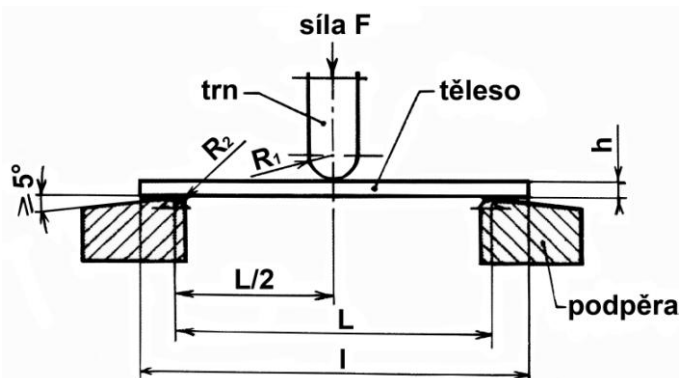
Studie mechanických vlastností biopolymeru v závislosti na průběhu biodegradace byla prováděna v časovém období dvou měsíců (intervalech deseti dnů) dle mezinárodních standardů (viz kap. 3.4.1 až kap. 3.4.4).

### 3.4.1 Stanovení ohybových vlastností

Stanovení ohybových vlastností bylo provedeno dle normy ČSN EN ISO 178 s dohodnutou odchylkou v rozměrech zkušebních těles ( $120 \times 10 \times 4$  mm) na zařízení HOUNSFIELD H10KT (viz obr. 3.3) s programem Qmat v3.89 a se snímací hlavou měřící sílu do velikosti 500 N (s přesností 0,5% působící síly v rozsahu 2% až 100%). Podstatou zkoušky je tříbodový ohyb (viz obr. 3.4), kde je těleso podepřeno jako nosník dvěma podpěrami a prohýbáno konstantní rychlostí trnem působícím uprostřed rozpětí podpěr tak dlouho, dokud deformace nedosáhne předem stanovené hodnoty.



Obr. 3.3 Nástavec na stroj Hounsfield H10KT pro stanovení ohybu



Obr. 3.4 Tříbodový ohyb

Přístroj byl nastaven na příslušné parametry měření dle tab 3.4. Měřené hodnoty (pevnost a modul pružnosti v ohybu) a grafy v závislosti napětí na deformaci byly zaznamenány programem Qmat v3.89. Střední hodnoty modulů pružnosti a meze pevnosti v ohybu (z deseti měřených vzorků pro každé podmínky experimentu) jsou včetně směrodatných odchylek pro jednotlivé podmínky měření zobrazeny v tab. 3.5 až tab. 3.8. Modul pružnosti  $E_f$  byl

vypočten dle normy ČSN EN ISO 178 a to podle rovnice (3.1), přičemž pro korekci výsledků na zakřivení počátečních částí křivky bylo použito při měření ohybových vlastností předzatížení 5N.

Tab. 3.4 Parametry měření ohybových vlastností

název	hodnota
norma	ČSN EN ISO 178
materiál testovaných vzorku	PSM HL 103
rozměry testovaných vzorku	120 x 10 x 4 mm
prostředí pro zkoušení	ČSN ISO 291
rychlost zatěžování	2 mm/min
vzdálenost podpěr L	64 mm

$$E_f = \frac{\sigma_{0,25} - \sigma_{0,05}}{\varepsilon_{0,25} - \varepsilon_{0,05}} \quad (3.3)$$

kde je:

$\varepsilon_{0,05}$  ... hodnota deformace pro 0,05%

$\sigma_{0,05}$  ... hodnota napětí při deformaci  $\varepsilon_{0,05}$  [MPa]

$\varepsilon_{0,25}$  ... hodnota deformace pro 0,25%

$\sigma_{0,25}$  ... hodnota napětí při deformaci  $\varepsilon_{0,25}$  [MPa]

Tab. 3.5 Ohybové vlastnosti PSM<sup>®</sup> HL 103 ve vodném roztoku s neutrálním pH

Vodný roztok s neutrálním pH (pH=7±0,2)		
časová perioda	$E_f$ [MPa]	$\sigma_{fM}$ [MPa]
1. den	1731,46 ± 69,93	17,44 ± 0,31
10. den	1192,78 ± 31,72	16,54 ± 0,29
20. den	861,94 ± 62,89	15,44 ± 0,37
30. den	672,86 ± 87,77	14,69 ± 0,47
40. den	509,02 ± 84,29	13,97 ± 0,70
50. den	468,06 ± 21,94	12,63 ± 0,19
60. den	415,70 ± 17,19	12,17 ± 0,27

Tab. 3.6 Ohybové vlastnosti PSM® HL 103 ve vodném roztoku s kyselým pH

Vodný roztok s kyselým pH (pH=2±0,2)		
časová perioda	$E_f$ [MPa]	$\sigma_{fM}$ [MPa]
1. den	1731,46 ± 69,93	17,44 ± 0,31
10. den	1009,26 ± 63,06	15,91 ± 0,28
20. den	666,42 ± 89,79	14,08 ± 0,84
30. den	514,86 ± 150,04	13,60 ± 0,84
40. den	403,70 ± 52,32	12,12 ± 0,30
50. den	399,32 ± 17,62	11,81 ± 0,41
60. den	324,30 ± 22,77	11,14 ± 0,32

Tab. 3.7 Ohybové vlastnosti PSM® HL 103 ve vodném roztoku se zásaditým pH

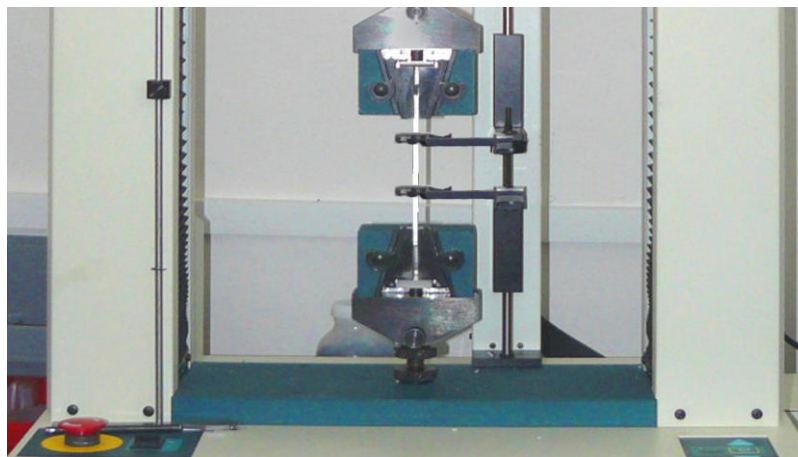
Vodný roztok se zásaditým pH (pH=11±0,2)		
časová perioda	$E_f$ [MPa]	$\sigma_{fM}$ [MPa]
1. den	1731,46 ± 69,93	17,44 ± 0,31
10. den	774,44 ± 58,98	15,46 ± 0,31
20. den	497,34 ± 45,35	13,46 ± 0,39
30. den	315,94 ± 124,79	13,48 ± 0,40
40. den	444,68 ± 48,04	13,12 ± 0,37
50. den	547,05 ± 22,19	13,46 ± 0,21
60. den	469,82 ± 38,69	13,40 ± 0,88

Tab. 3.8 Ohybové vlastnosti PSM® HL 103 v domácím kompostu

Domácí kompost		
časová perioda	$E_f$ [MPa]	$\sigma_{fM}$ [MPa]
1. den	1731,46 ± 69,93	17,44 ± 0,31
10. den	1356,98 ± 54,29	16,95 ± 0,26
20. den	1104,82 ± 96,6	16,40 ± 0,69
30. den	661,12 ± 318,84	15,92 ± 1,00
40. den	781,68 ± 199,97	15,59 ± 1,28
50. den	684,54 ± 78,53	14,54 ± 0,75
60. den	503,09 ± 40,08	13,09 ± 0,57

### 3.4.2 Stanovení tahových vlastností

Pro realizaci zkoušky tahem biopolymeru byl použit rovněž vícefunkční stroj HOUNSFIELD H10KT (viz obr. 3.5) se snímací hlavou měřící sílu do velikosti 10 kN (s přesností 0,5% působící síly v rozsahu 2% až 100%). Postup měření byl v souladu s normou ČSN EN ISO 527-1, 2. Zkušební vzorky byly zatěžovány jednoosým tahem mezi tahovými čelistmi zkušebního zařízení. Vzorek byl namáhán tak, že horní čelist se pohybovala směrem vzhůru předepsanou konstantní rychlostí. Při zkoušce se nejprve stanovila závislost síly na změně délky vzorku, resp. závislost napětí na deformaci. Změna délky vzorku biopolymeru byla zaznamenána extenzometrem (průtahoměrem). Parametry měření tahových vlastností jsou zobrazeny v tab. 3.9.



Obr. 3.5 Trhací zařízení Hounsfield H10KT

Tab. 3.9 Parametry měření tahových vlastností

Název	hodnota
Norma	ČSN EN ISO 527-1, 2
materiál testovaných vzorku	PSM HL 103
rozměry testovaných vzorku	1A dle ISO 527
prostředí pro zkoušení	ČSN ISO 291
rychlost zatěžování	50 mm/min
Počáteční měřená délka	50 mm

Střední hodnoty napětí na mezi kluzu, napětí při přetržení, prodloužení na mezi kluzu a napětí v tahu při přetržení, včetně směrodatných odchylek (z

deseti měřených vzorků pro každé podmínky experimentu) jsou uvedeny v tab. 3.10 až tab. 3.13.

Tab. 3.10 Tahové vlastnosti PSM® HL 103 ve vodném roztoku s neutrálním pH

Vodný roztok s neutrálním pH (pH=7±0,2)			
časová perioda	$\sigma_y=\sigma_M$ [MPa]	$\varepsilon_y=\varepsilon_M$ [%]	$\sigma_B$ [MPa]
1. den	9,58 ± 0,39	5,10 ± 1,74	9,46 ± 0,38
10. den	10,43 ± 0,32	4,64 ± 1,21	10,22 ± 0,31
20. den	10,12 ± 0,68	4,25 ± 0,73	9,93 ± 0,62
30. den	10,81 ± 0,27	4,01 ± 0,88	10,56 ± 0,30
40. den	10,25 ± 0,71	4,81 ± 0,57	10,03 ± 0,65
50. den	10,93 ± 0,48	4,73 ± 0,06	10,77 ± 0,45
60. den	10,52 ± 0,73	4,60 ± 0,92	10,35 ± 0,70

Tab. 3.11 Tahové vlastnosti PSM® HL 103 ve vodném roztoku s kyselým pH

Vodný roztok s kyselým pH (pH=2±0,2)			
časová perioda	$\sigma_y=\sigma_M$ [MPa]	$\varepsilon_y=\varepsilon_M$ [%]	$\sigma_B$ [MPa]
1. den	9,58 ± 0,39	5,10 ± 1,74	9,46 ± 0,38
10. den	10,57 ± 0,13	4,53 ± 1,36	10,39 ± 0,12
20. den	10,55 ± 0,29	5,29 ± 0,49	10,39 ± 0,27
30. den	10,47 ± 0,57	5,72 ± 0,48	10,27 ± 0,53
40. den	10,10 ± 0,33	5,83 ± 0,63	9,95 ± 0,34
50. den	10,76 ± 0,51	7,28 ± 1,54	10,62 ± 0,51
60. den	10,78 ± 0,17	6,20 ± 0,41	10,60 ± 0,13

Tab. 3.12 Tahové vlastnosti PSM® HL 103 ve vodném roztoku se zásaditým pH

Vodný roztok se zásaditým pH (pH=11±0,2)			
časová perioda	$\sigma_y=\sigma_M$ [MPa]	$\varepsilon_y=\varepsilon_M$ [%]	$\sigma_B$ [MPa]
1. den	9,58 ± 0,39	5,10 ± 1,74	9,46 ± 0,38
10. den	10,12 ± 0,54	3,07 ± 0,52	9,89 ± 0,43
20. den	10,35 ± 0,29	4,39 ± 0,65	10,16 ± 0,25
30. den	10,40 ± 0,11	5,18 ± 0,44	10,21 ± 0,14
40. den	10,02 ± 0,66	7,00 ± 1,48	9,89 ± 0,67
50. den	10,13 ± 0,65	8,43 ± 0,98	10,08 ± 0,66
60. den	10,28 ± 0,23	10,05 ± 0,91	9,53 ± 1,40



Tab. 3.13 Tahové vlastnosti PSM<sup>®</sup> HL 103 v domácím kompostu

Domácí kompost			
časová perioda	$\sigma_y = \sigma_M$ [MPa]	$\varepsilon_y = \varepsilon_M$ [%]	$\sigma_B$ [MPa]
1. den	9,58 ± 0,39	5,10 ± 1,74	9,46 ± 0,38
10. den	9,89 ± 0,41	5,70 ± 0,46	9,71 ± 0,39
20. den	9,91 ± 0,49	4,56 ± 1,24	9,67 ± 0,46
30. den	9,92 ± 0,23	3,91 ± 0,51	9,73 ± 0,23
40. den	10,70 ± 0,52	5,60 ± 0,90	10,48 ± 0,51
50. den	9,93 ± 0,26	4,59 ± 0,14	9,77 ± 0,23
60. den	10,36 ± 0,42	4,08 ± 0,83	10,08 ± 0,37

### 3.4.3 Stanovení rázových vlastností (Izod)

Měření rázových vlastností zkušebních vzorků metodou Izod bylo prováděno na zařízení Resil 5.5J CEAST (viz obr. 3.6). Tato metoda je vhodná ke zkoumání rázového chování zkušebních těles za definovaných podmínek rázu, případně k posouzení křehkosti a houževnatosti. Měření probíhalo dle normy ČSN EN ISO 180 na deseti vzorcích z každé podmínky experimentálního měření. Na zkušebních vzorcích byl vytvořen vrub tvaru V, typu A (viz obr. 3.7). Vzorek byl umístěn svisle v zařízení jako vetknutý nosník, přičemž břit kladiva narážel na plochu s vrubem.

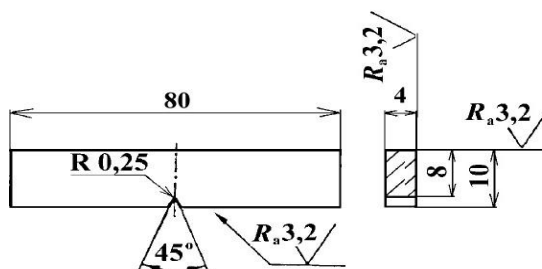


Obr. 3.6 Zařízení pro stanovení rázových vlastností Resil 5.5J CEAST

K přeražení bylo použito kladivo s nominální energií 0,5 J tak, aby hodnoty při přeražení byly v rozmezí 10% - 80% nominální energie kladiva. Pro přesné nastavení přístroje musela být také zjištěna energie na prázdko, která zobrazuje ztráty třením a odpor vzduchu. Tato korekce se přímo odečítala od naměřených hodnot. Parametry měření metody Izod jsou uvedeny v tab. 3.14.

Tab. 3.14 Parametry rázových vlastností Izod

název	hodnota
norma	ČSN EN ISO 180
materiál testovaných vzorku	PSM HL 103
rozměry testovaných vzorku	80 x 10 x 4mm; vrub V, typu A
prostředí pro zkoušení	ČSN ISO 291
typ rázu	rovnoběžný s vrubem
nominální energie kladiva	0,5 J



Obr. 3.7 Normalizovaný vrub tvaru A dle ČSN EN ISO 180/A

V průběhu experimentu byla zaznamenána energie potřebná k přeražení zkoušeného vzorku  $E_C$ . Z této energie byla následně vypočtena vrubová houževnatost Izod (rázová pevnost)  $a_{iA}$  podle rovnice (3.4). Střední hodnoty a jejich směrodatné odchylky jsou uvedeny v tab. 3.15 až v tab. 3.18 s označeným typem přeražení: C - úplné, H - kloubové přeražení.

$$a_{iA} = \frac{E_C}{h \cdot b_A} \cdot 10^3 \quad (3.4)$$

kde je:

$a_{iA}$  ... vrubová houževnatost Izod pro tělesa s vrubem typu A [ $\text{kJ} \cdot \text{m}^{-2}$ ]

$E_C$  ... spotřebovaná energie pro přeražení [J]



$h$  ... tloušťka zkušebního tělesa [mm]

$b_A$  ... šířka zkušebního tělesa pod vrubem [mm]

Tab. 3.15 Rázové vlastnosti PSM<sup>®</sup> HL 103 ve vodném roztoku s neutrálním pH

Vodný roztok s neutrálním pH ( $\text{pH}=7\pm 0,2$ )			
časová perioda	$E_C$ [J]	$a_{iA}$ [ $\text{kJ}\cdot\text{m}^{-2}$ ]	typ přeražení
1. den	$0,069 \pm 0,003$	$2,15 \pm 0,11$	H
10. den	$0,070 \pm 0,004$	$2,19 \pm 0,12$	C
20. den	$0,071 \pm 0,004$	$2,23 \pm 0,12$	C
30. den	$0,086 \pm 0,002$	$2,69 \pm 0,06$	C
40. den	$0,092 \pm 0,022$	$2,31 \pm 0,55$	C
50. den	$0,091 \pm 0,007$	$2,84 \pm 0,21$	C
60. den	$0,096 \pm 0,013$	$3,01 \pm 0,39$	H

Tab. 3.16 Rázové vlastnosti PSM<sup>®</sup> HL 103 ve vodném roztoku s kyselým pH

Vodný roztok s kyselým pH ( $\text{pH}=2\pm 0,2$ )			
časová perioda	$E_C$ [J]	$a_{iA}$ [ $\text{kJ}\cdot\text{m}^{-2}$ ]	typ přeražení
1. den	$0,069 \pm 0,003$	$2,15 \pm 0,11$	H
10. den	$0,071 \pm 0,006$	$2,23 \pm 0,17$	C
20. den	$0,069 \pm 0,001$	$2,16 \pm 0,04$	C
30. den	$0,092 \pm 0,014$	$2,89 \pm 0,42$	C
40. den	$0,112 \pm 0,038$	$2,81 \pm 0,94$	C
50. den	$0,102 \pm 0,014$	$3,18 \pm 0,44$	H
60. den	$0,113 \pm 0,011$	$3,53 \pm 0,35$	H

Tab. 3.17 Rázové vlastnosti PSM<sup>®</sup> HL 103 ve vodném roztoku se zásaditým pH

Vodný roztok se zásaditým pH ( $\text{pH}=11\pm 0,2$ )			
časová perioda	$E_C$ [J]	$a_{iA}$ [ $\text{kJ}\cdot\text{m}^{-2}$ ]	typ přeražení
1. den	$0,069 \pm 0,003$	$2,15 \pm 0,11$	H
10. den	$0,074 \pm 0,005$	$2,34 \pm 0,16$	C
20. den	$0,091 \pm 0,024$	$2,83 \pm 0,76$	C
30. den	$0,137 \pm 0,030$	$3,92 \pm 1,12$	C
40. den	$0,076 \pm 0,006$	$1,91 \pm 0,14$	C
50. den	$0,092 \pm 0,009$	$2,89 \pm 0,29$	C
60. den	$0,108 \pm 0,015$	$3,38 \pm 0,41$	C

Tab. 3.18 Rázové vlastnosti PSM® HL 103 v domácím kompostu

Domácí kompost			
časová perioda	$E_c$ [J]	$a_{iA}$ [kJ·m <sup>-2</sup> ]	typ přeražení
1. den	0,069 ± 0,003	2,15 ± 0,11	H
10. den	0,074 ± 0,003	2,33 ± 0,08	H
20. den	0,063 ± 0,002	1,98 ± 0,06	H
30. den	0,078 ± 0,003	2,44 ± 0,11	C
40. den	0,076 ± 0,004	1,91 ± 0,11	C
50. den	0,084 ± 0,007	2,62 ± 0,21	C
60. den	0,089 ± 0,011	2,78 ± 0,34	C

#### 3.4.4 Stanovení tvrdosti (Shore)

Stanovení tvrdosti zkušebních vzorku bylo provedeno na tvrdoměru Shore D (viz obr. 3.8) v souladu s normou ČSN EN ISO 868 s dohodnutou odchylkou v geometrii a rozměrech zkušebních těles.

Zkušební vzorky byly umístěny na rovné a tvrdé podložce zařízení, přičemž na povrch byla přitlačena opěrná patka tvrdoměru, který má uvnitř přesazený kalený hrot. Patka se musí co nejrychleji, bez nárazu a rovnoběžně s povrchem přitlačit na zkušební těleso tak, aby byla v pevném kontaktu. Hodnota tvrdosti je odečítána okamžitě přímo ze zařízení po docílení pevného kontaktu opěrné patky a zkušebního vzorku. Pro vyšší přesnost byl tvrdoměr umístěn ve stojanu, který zajišťoval jeho přesné vedení do vzorku, kolmost hrotu a zajistil i dostatečný přitlak pomocí závaží (50 N).

Měření bylo prováděno na pěti vzorcích, vždy na dvou místech vzorku standardního víceúčelového tělesa typu 1A dle ČSN EN ISO 3167 pro každou podmínku experimentálního měření ve vzdálenosti minimálně 6 mm od okraje a mezi sebou. Pro dosažení minimální tloušťky měřeného vzorku dle normy bylo provedeno vrstvení zkušebních těles na tloušťku 8 mm. Parametry měření jsou uvedeny v tab. 3.19.



Obr. 3.8 Tvrdoměr Shore D

Tab. 3.19 Parametry stanovení tvrdosti Shore D

název	hodnota
norma	ČSN EN ISO 868
materiál testovaných vzorku	PSM HL 103
rozměry testovaných vzorku	standardní víceúčelové těleso 1A
prostředí pro zkoušení	ČSN ISO 291
tvrdost	Shore D
doba odečtu tvrdosti	1 s (okamžitá)

Naměřené střední hodnoty tvrdosti, včetně jejich směrodatných odchylek jsou uvedeny v tab. 3.20 až v tab. 3.21.

Tab. 3.20 Výsledná tvrdost Shore D zkoušená na materiálu PSM<sup>®</sup> HL 103 pro tloušťku 8 mm (vodný roztok s rozdílným pH)

časová perioda	Neutrální vodný roztok	Kyselý vodný roztok	Zásaditý vodný roztok
	tloušťka 8 mm	tloušťka 8 mm	tloušťka 8 mm
1. den	56,20 ± 1,10		
10. den	52,90 ± 1,40	52,30 ± 1,60	49,62 ± 2,78
20. den	49,59 ± 2,94	48,32 ± 2,87	46,01 ± 3,17
30. den	58,60 ± 1,46	55,31 ± 3,46	53,65 ± 2,71
40. den	55,52 ± 2,90	55,71 ± 3,01	52,13 ± 2,73
50. den	54,50 ± 2,34	53,66 ± 3,45	52,01 ± 1,19
60. den	51,85 ± 2,44	51,23 ± 2,31	51,16 ± 1,85

*Tab. 3.21 Výsledná tvrdost Shore D zkoušená na materiálu PSM<sup>®</sup> HL 103 (domácí kompost)*

Domácí kompost	
časová perioda	tloušťka 8 mm
1. den	56,20 ± 1,10
10. den	54,78 ± 2,01
20. den	54,60 ± 1,19
30. den	59,63 ± 1,43
40. den	57,11 ± 3,46
50. den	57,70 ± 2,22
60. den	57,08 ± 2,49

## 4. VYHODNOCENÍ VÝSLEDKŮ A JEJICH DISKUZE

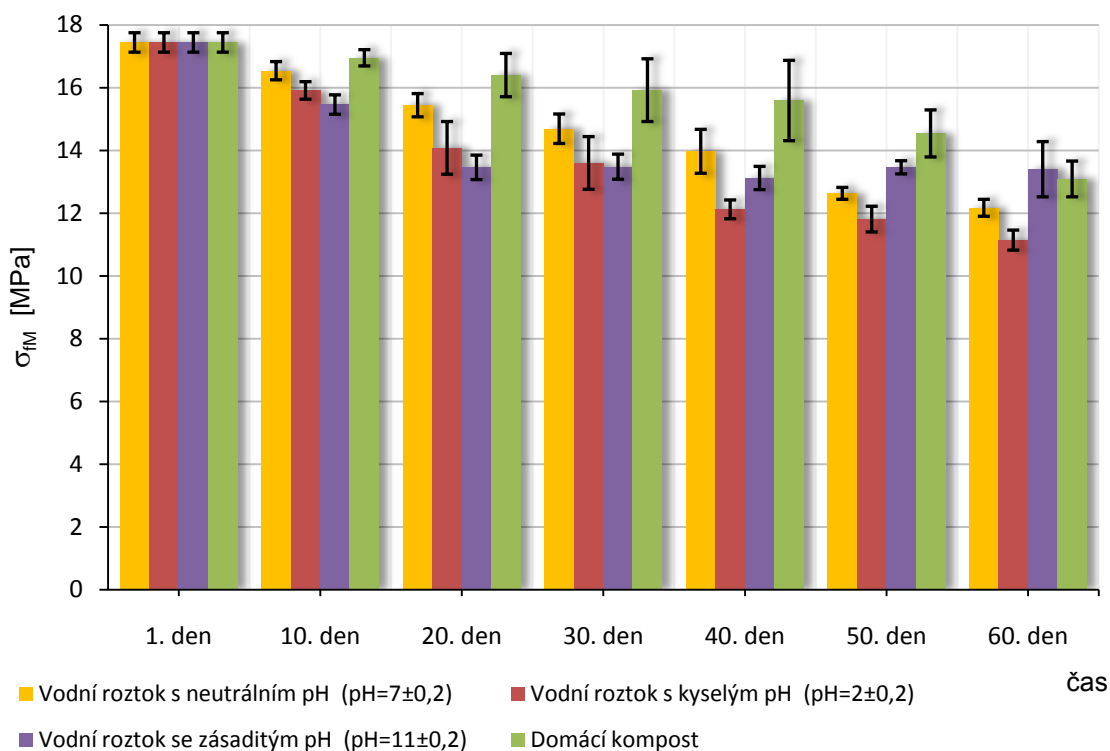
Vyhodnocení výsledku na základě experimentálního měření v předešlé části je provedeno v následujících kapitolách a vyobrazeno v grafické závislosti měřených hodnot na čase biodegradace v daném prostředí (viz kap. 4.1 až kap. 4.4).

### 4.1 Vyhodnocení ohybových vlastností

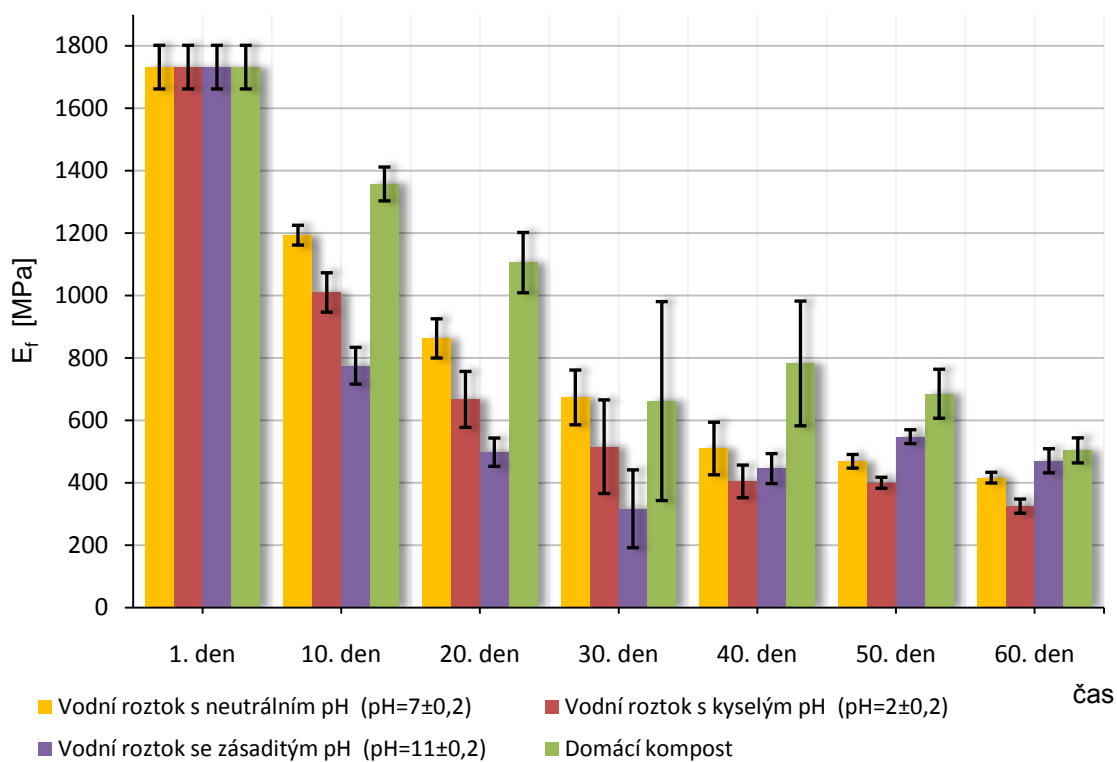
Z naměřených a vypočtených středních hodnot ohybových vlastností (viz kap. 3.4.1) byly sestrojeny grafické závislosti měřených veličin na čase s desetidenní časovou periodou. V grafických závislostech pevnosti v ohybu (viz obr. 4.1) a modulu pružnosti v ohybu na čase (viz obr. 4.2) jsou zobrazeny rovněž směrodatné odchylky měřených veličin.

Z uvedených grafických závislostí je patrné, že výstřiky v biodegradabilním prostředí mění své ohybové vlastnosti, přičemž nejrychleji klesá napětí v ohybu u vzorku ze zásaditého a kyselého vodného roztoku. Změna napětí v ohybu u vzorku ze zásaditého vodného prostředí (oproti kyselému) se však po dvaceti dnech degradace (změny napětí o 25%) zpomalila. Napětí v ohybu u výrobcem doporučeného prostředí (domácího kompostu) klesá nejpomaleji, což může být způsobeno pomalejším rozrušováním povrchu, které je způsobeno menším kontaktem stykových ploch vzorku s okolím, oproti vodnému prostředí. Biodegradace ovlivňuje jen ty části povrchové vrstvy, které jsou v kontaktu s domácím kompostem, a to může způsobovat nižší rychlost poklesu napětí v ohybu, než tomu bylo u vzorků degradovaných ve vodných roztocích.

U hodnot modulu pružnosti je opět patrný nejrychlejší pokles vzorků ze zásaditého vodného roztoku a také vzorků z kyselého vodného roztoku. Vzorky ze zásaditého vodného roztoku a domácího kompostu zaznamenaly po třicátém dni měření mírný nárůst modulu pružnosti v ohybu, který nemůže být příčinou pH, neboť domácí kompost má pH mírně kyselé (4 až 5 - ověřeno experimentálně acidobazickými indikátory).



Obr. 4.1 Závislost pevnosti v ohybu na čase v rozdílném prostředí



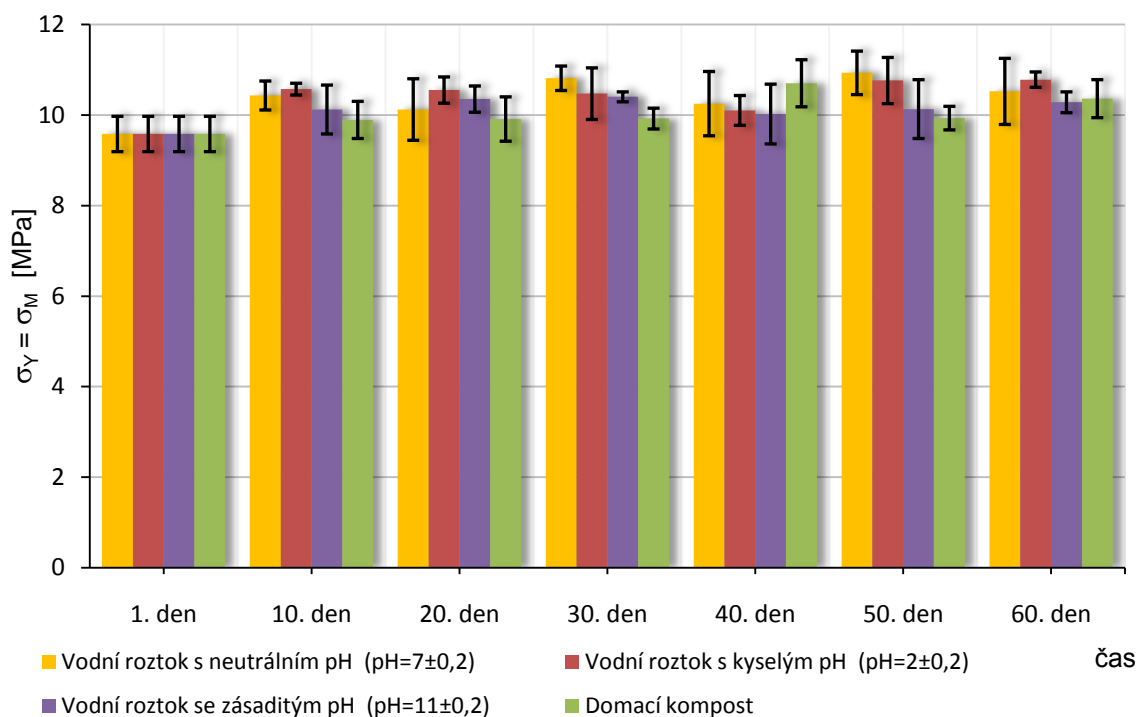
Obr. 4.2 Závislost modulu pružnosti v ohybu na čase v rozdílném prostředí

## 4.2 Vyhodnocení tahových vlastností

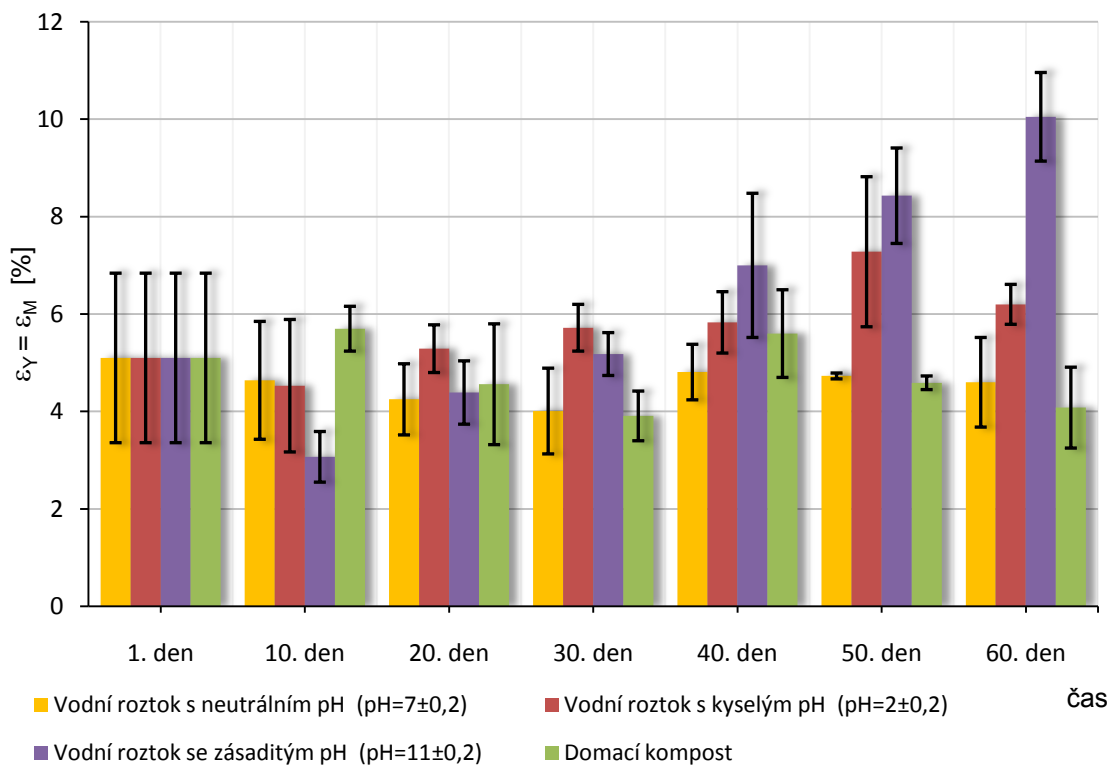
Z naměřených středních hodnot (viz kap. 3.4.2) tahové zkoušky (napětí a prodloužení na mezi kluzu, resp. pevnosti v tahu a napětí při přetržení) byly sestrojeny jejich grafické závislosti na době expozice v biodegradabilním prostředí, včetně zobrazení směrodatných odchylek (viz obr. 4.3 až obr. 4.5). Mez pevnosti v tahu, neboli maximální napětí působící na zkoušené vzorky, bylo vzhledem k povaze materiálu totožné s napětím na mezi kluzu.

Z uvedených grafických závislostí tahových vlastností vzorků z biopolymeru je patrné, že v průběhu biodegradace nedocházelo ve sledovaném období (60 dnů) ke změně napětí na mezi pevnosti ani napětí v tahu při přetržení. Všechny exponované vzorky vykazují při hodnotách napětí v tahu minimální rozptyl měřených hodnot. Rozdílná změna průběhu tahových a ohybových napětí vzorků na mezi pevnosti v průběhu biodegradace vychází ze skutečnosti, že zkouška v ohybu je více závislá na materiálových charakteristikách blízko povrchu zkoušeného vzorku, než je tomu u zkoušky tahem. Důvodem je nerovnoměrné rozložení napětí deformace po průřezu tělesa.

U poměrného prodloužení v tahu se hodnoty vychylovaly více, než u napětí, avšak stále oscilovaly vzhledem k směrodatným odchylkám na podobných hodnotách a vliv biodegradace nebyl jasně rozpoznatelný, s výjimkou vzorků exponovaných v zásaditém prostředí, u nichž je zaznamenán růst poměrného prodloužení na mezi kluzu v čase.

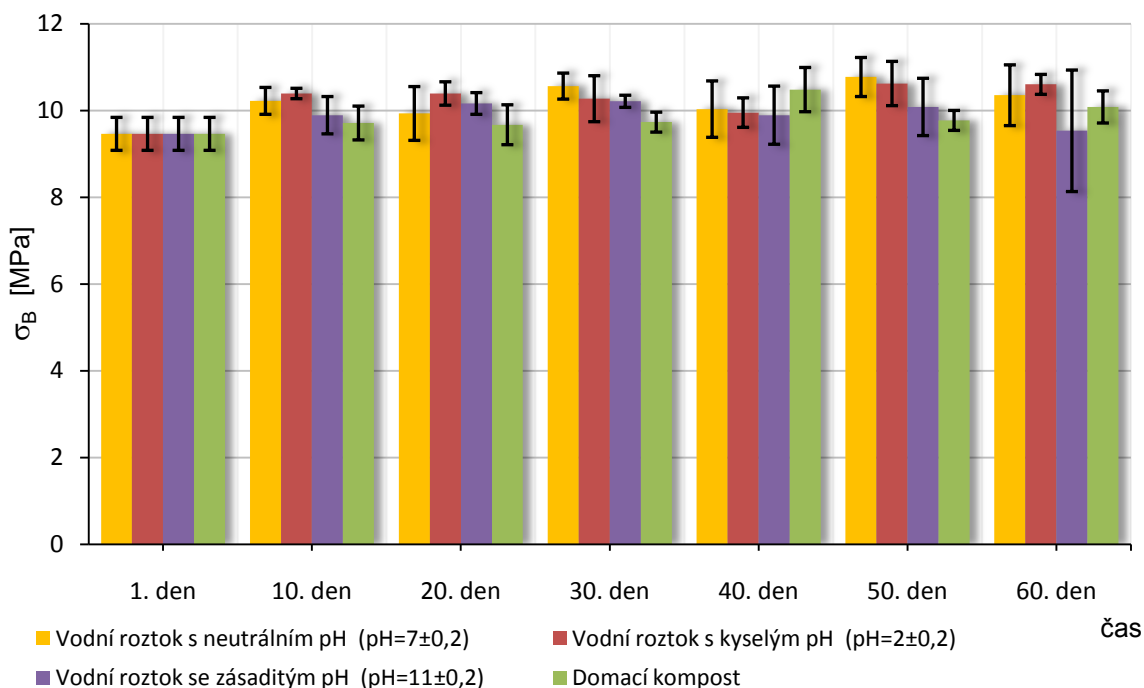


Obr. 4.3 Závislost napětí na mezi kluzu v tahu na čase při biodegradaci v rozdílném prostředí



Obr. 4.4 Závislost prodloužení na mezi kluzu v tahu na čase při biodegradaci v rozdílném prostředí



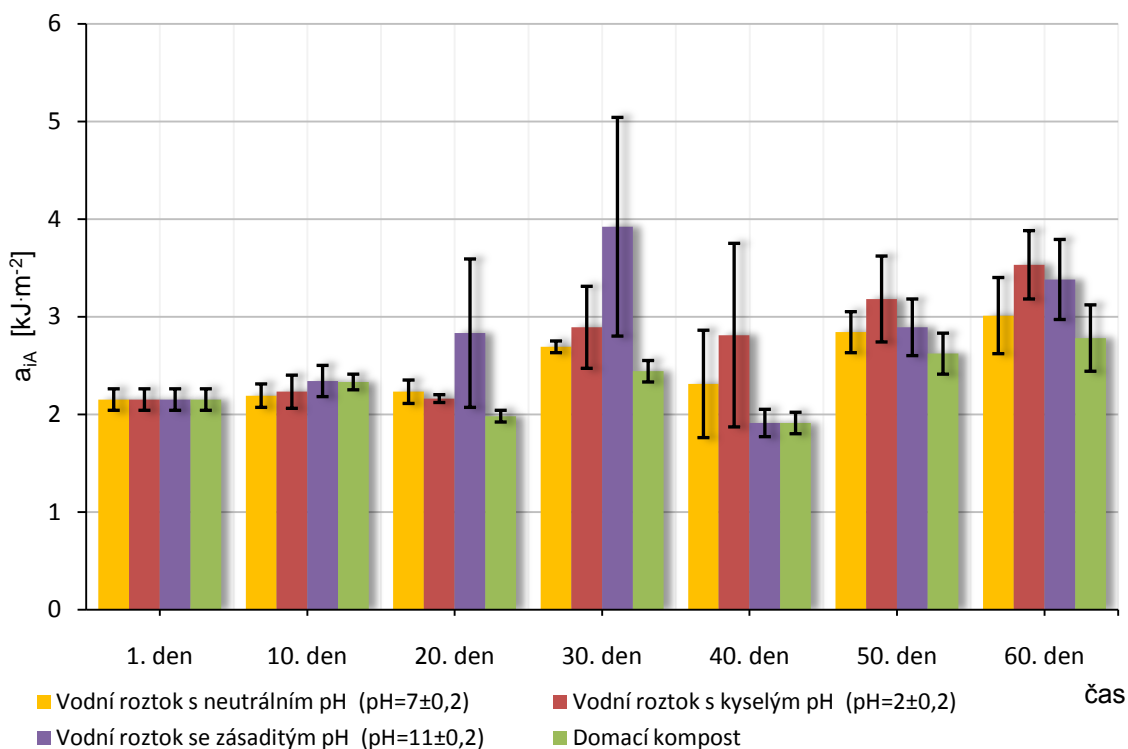


Obr. 4.5 Závislost napětí při přetržení v tahu na čase při biodegradaci v rozdílném prostředí

### 4.3 Vyhodnocení rázových vlastností

Z naměřených a vypočtených středních hodnot vrubové houževnatosti metodou Izod (viz kap. 3.4.3) byla sestrojena grafická závislost měřených veličin (dle prostředí expozice) na čase (viz obr. 4.6), včetně směrodatných odchylek.

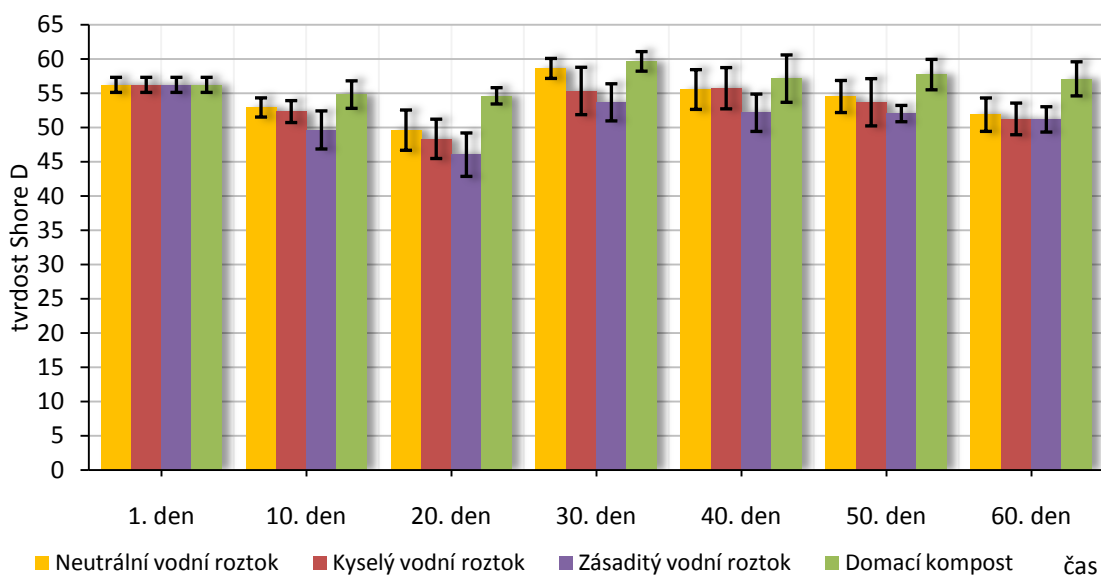
Z grafických závislostí je zřejmé, že v průběhu biodegradace došlo ve sledovaném období k mírnému nárůstu vrubové houževnatosti Izod, zejména u vzorků exponovaných ve vodném roztoku (především zásaditým a kyselým, u něhož se navíc typ přeražení změnil z úplného na kloubové bez zbytkové tuhosti). U vzorku ze zásaditého prostředí lze pozorovat mezi dvacátým a třicátým dnem neobvyklý nárůst naměřených hodnot, což je nejspíše ovlivněno výměnou použitého vodného roztoku, u něhož byl ve dvacátém dni exponování zjištěn značný pokles pH (viz tab. 3.3) a provedena úprava této hodnoty do předepsané tolerance, avšak z důvodů chyby kalibrace pH byl připravován roztok zcela nově, čímž došlo ke změně (snížení) jeho teploty, která ovlivňuje rychlost biodegradace - mikrobiální rozklad (viz rešeršní poznatky).



Obr. 4.6 Závislost vrubové houževnatosti Izod na čase v rozdílném prostředí

#### 4.4 Vyhodnocení tvrdosti

Z naměřených středních hodnot tvrdosti Shore D (viz kap. 3.4.4) byla sestrojena grafická závislost tvrdosti na čase (viz obr. 4.7), včetně směrodatných odchylek.



Obr. 4.7 Závislost tvrdosti Shore D pro tloušťku 8 mm na čase v rozdílném prostředí

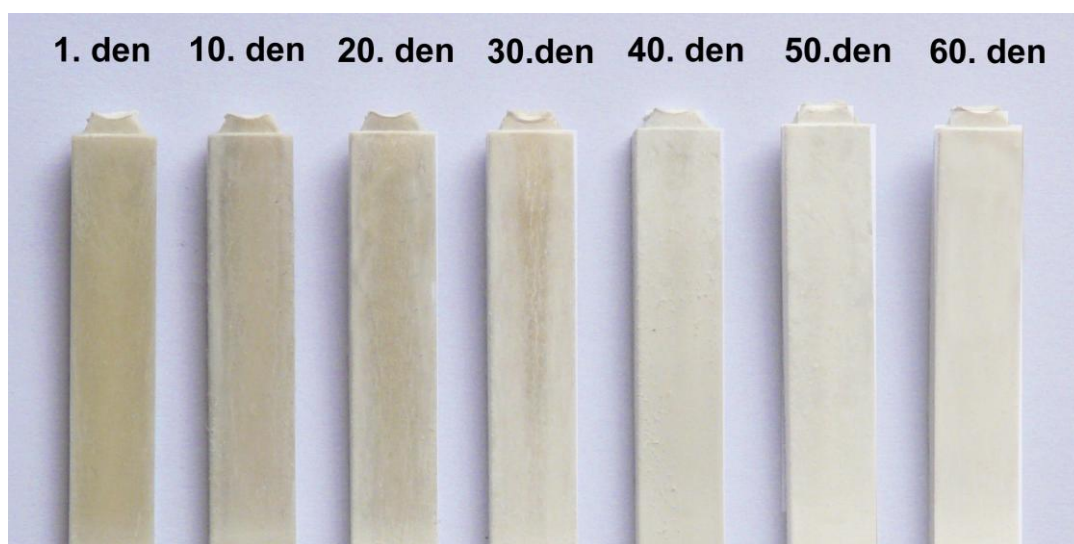
S ohledem na rozptyl měřených hodnot tvrdosti nelze jednoznačně prokázat ve sledovaném období její změnu v průběhu biodegradace.

#### 4.5 Zhodnocení vzhledu biopolymeru

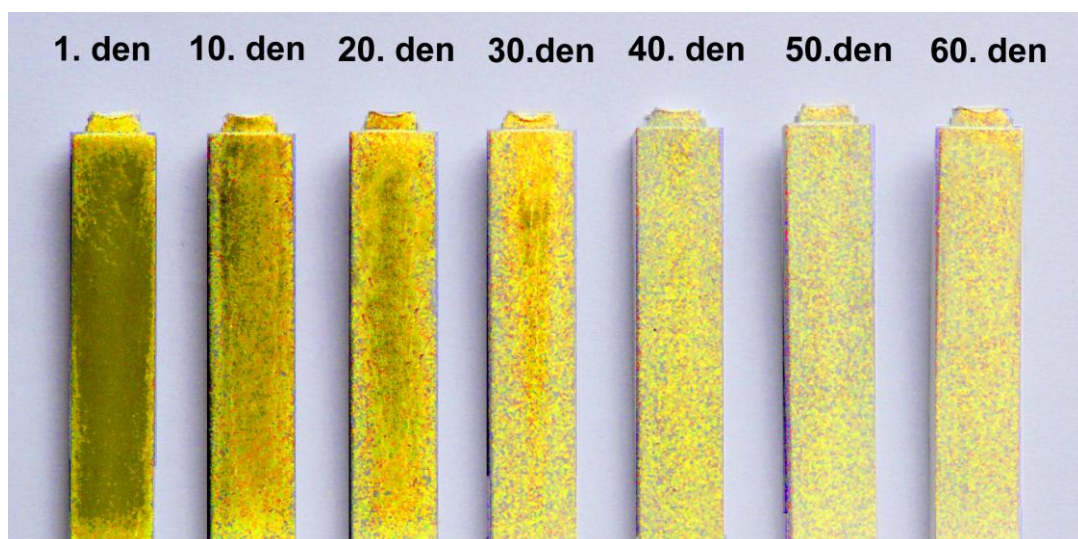
Zhodnocení vzhledových vlastností zkušebních těles v průběhu doby jejich biodegradace a v závislosti na biodegradabilním prostředí, je patrné z obr. 4.8 až obr. 4.12. Změna vzhledových vlastností u vzorků vystavených zásaditému a kyselému vodnému prostředí nevykazuje mezi sebou navzájem výrazných změn, proto je na obr. 4.8 ukázána změna vzhledových vlastností pouze pro vzorky ze zásaditého vodného roztoku.

Na obr. 4.8 až 4.11 je zřejmý vizuální průběh biodegradace vzorků exponovaných ve vodných roztocích, kde je s rostoucím časem patrné, že povrch po odlučování škrobu začíná zesvětlovat na absolutní bílou. Pro lepší zobrazení kontrastu změn jsou obrázky upraveny expozicí a barevnou saturací v počítači (viz obr. 4.9 a obr. 4.11). Povrch vzorku u vodných roztoků se po třicátém dni stal na omak křídový.

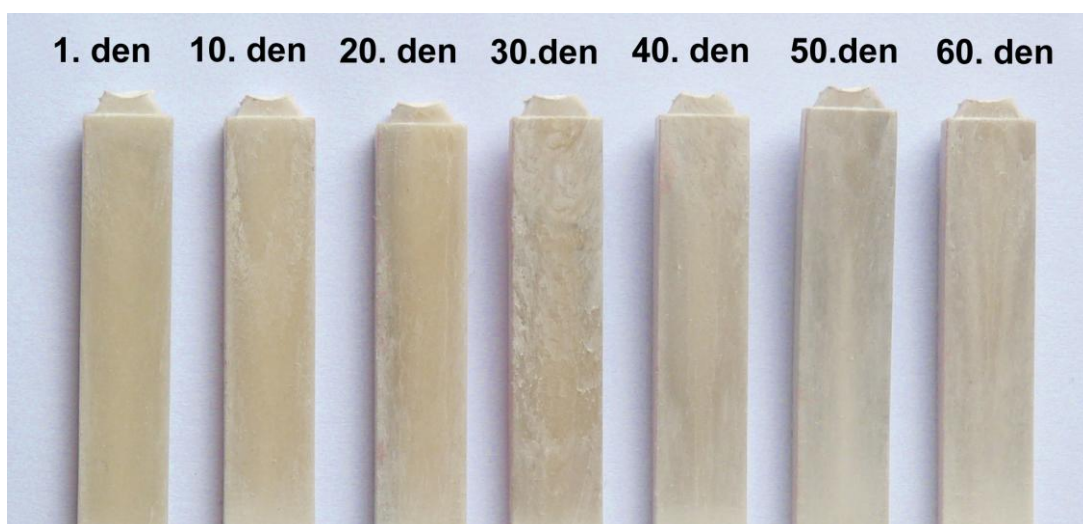
Průběh biodegradace v domácím kompostu je znázorněn na obr. 4.12, kde lze sledovat difuzi aktivátoru a kompostu do materiálu vzorku.



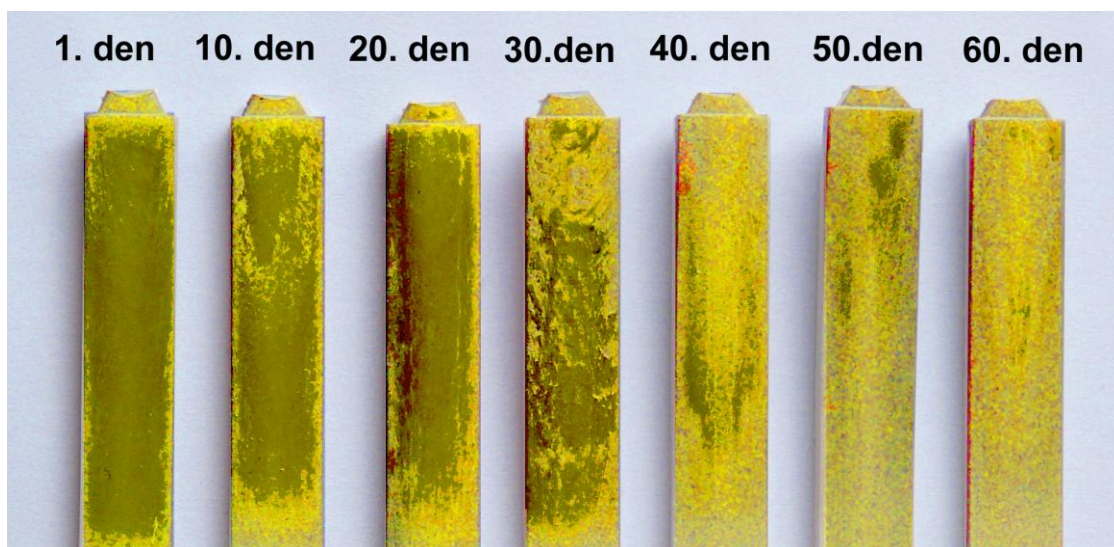
Obr. 4.8 Znázornění průběhu biodegradace vzorků v zásaditém (resp. kyselém) vodném roztoku



Obr. 4.9 Upravené znázornění biodegradace vzorků v zásaditém (resp. kyselém) vodném roztoku

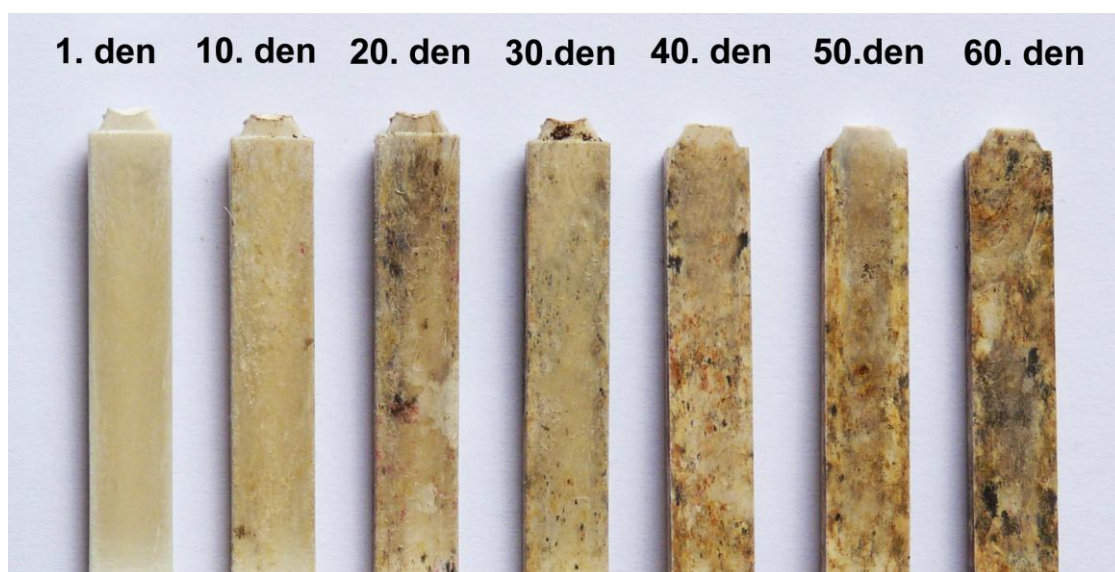


Obr. 4.10 Znázornění průběhu biodegradace vzorků v neutrálním vodném roztoku



Obr. 4.11 Upravené znázornění biodegradace vzorků v neutrálním vodném roztoku

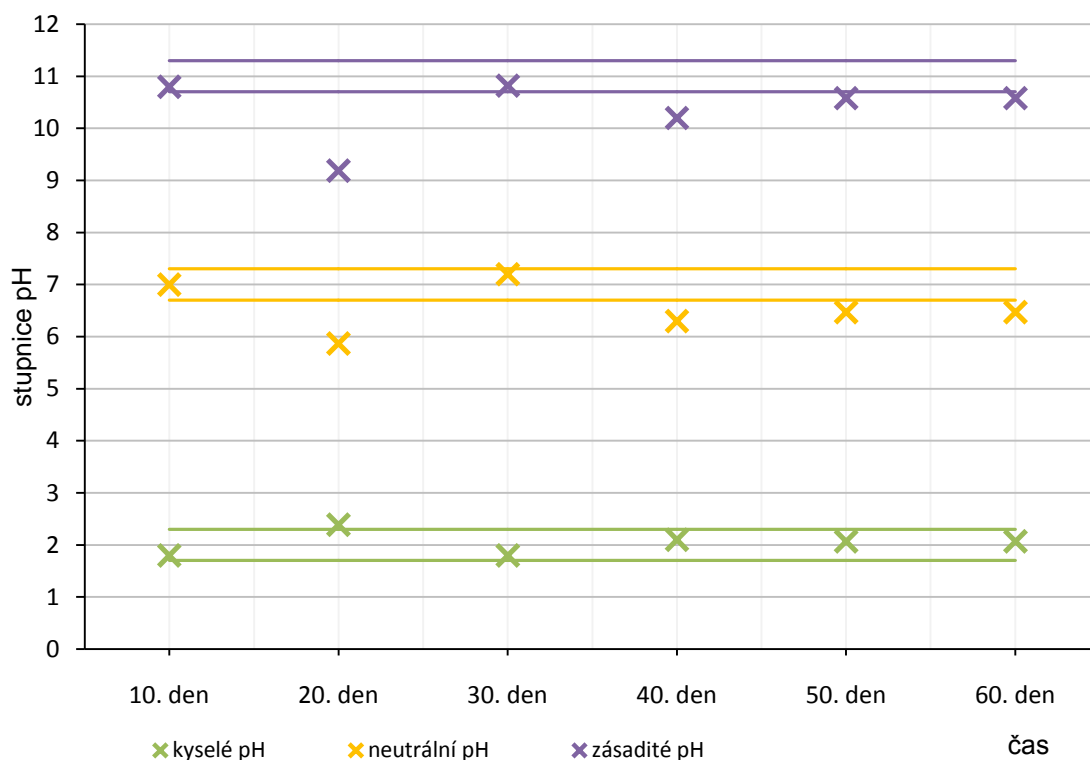




Obr. 4.12 Znárodnění průběhu biodegradace vzorků v domácím kompostu

#### 4.6 Průběh hodnot pH vodného prostředí ve sledovaném období

Z průběžně naměřených hodnot pH byla sestrojena grafická závislost oscilace hodnot pH všech tří vodných roztoků v závislosti na časovém průběhu experimentu (viz obr. 4.13).



Obr. 4.13 Změny pH ve vodných roztocích

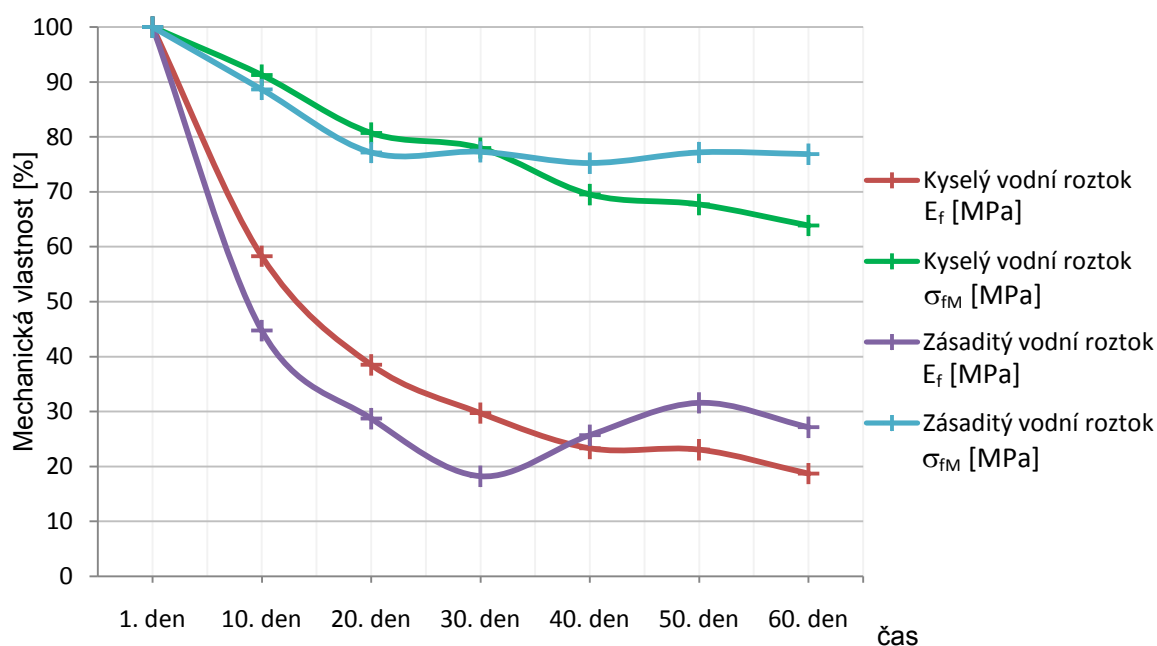
Na grafu lze pozorovat po dvaceti dnech expozice vzorků největší výchylku pH u zásaditého a neutrálního vodného roztoku. Mezní (tj. kyselý a zásaditý) vodné roztoky měly tendenci se co nejvíce přiblížit pH 6,2, tudíž biologický rozklad působil jako neutralizace pH obou roztoků. Pro zjištění průběhu experimentálních sledovaných změn vlastností výstřiků v průběhu biodegradace v prostředí při konstantním pH, bylo nutné vždy hodnoty pH upravit tak, aby odpovídaly zvoleným podmínkám měření a jejich toleranci.

## 5. ZÁVĚR

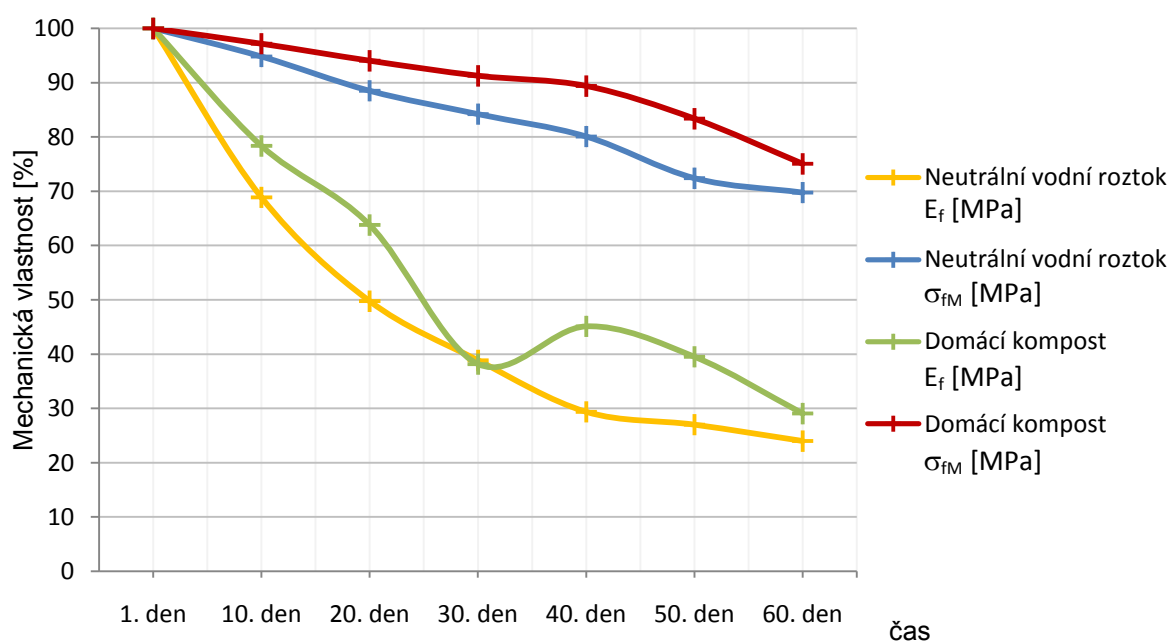
Pro studii mechanických vlastností byl v této diplomové práci zvolen inovační materiál biopolymer, který je biodegradovatelný. Tato diplomová práce se zabývala vlivem zvoleného prostředí biodegradace na mechanické vlastnosti výstřiku v závislosti na době expozice tomuto prostředí. Pro posouzení mechanických vlastností byla zvolena časová perioda deseti dnů, při které se v souladu s mezinárodními standardy zaznamenávaly hodnoty měření mechanických vlastností, které byly následně graficky zhodnoceny. Za anaerobní prostředí byly zvoleny tři vodné roztoky s odlišným pH a za částečně aerobní prostředí byl zvolen domácí kompost, který byl složen z půdy a aktivátoru kompostu.

V experimentální části byly stanoveny a hodnoceny hodnoty tahových, ohybových vlastností, tvrdosti Shore D a vrubové houževnatosti výstřiků. Z naměřených charakteristik se průběh biodegradace nejvíce projevil u veličin ohybové zkoušky, kde lze sledovat proces od prvních dnů experimentu (viz obr. 5.1 a obr. 5.2). Pro objektivní zhodnocení průběhu změn ostatních mechanických vlastností výstřiků v biodegradabilním prostředí by bylo vhodné prodloužit sledované období. Jak již bylo zmíněno v předešlé části, ohybová zkouška závisí na materiálových vlastnostech blízko povrchu zkoušeného vzorku, oproti zbývajícím experimentálním měřením, která jsou výrazně závislá na materiálových vlastnostech v celém průřezu zkoušeného vzorku, resp. na jádru. Grafická závislost na obr. 5.1 a obr. 5.2 znázorňuje změnu ohybových vlastností v procentech, během procesu biodegradace ve sledovaném období. Na obr. 5.1 je uveden zásaditý a kyselý vodný roztok, jako představitelé mezních stavů pH, při kterých probíhá hydrolýza nejvíce. Hydrolýza je chemická reakce, při které se řetězce polymeru rozkládají na kratší části (monomery). Na obr. 5.2 je zobrazen průběh ohybových vlastností u vzorků z neutrálního vodného roztoku (pH 7) a domácího kompostu (pH 4 až pH 5), jenž mají podobné hodnoty pH. Podle údajů výrobce je tento biopolymer schopen rozkladu při kompostování za 90 dní z 70%. Po uplynutí období 60 dnů expozice vzorků domácímu kompostu klesl modul pružnosti výstřiků o 70%, což bylo o 30 dnů dříve, než udává výrobce, a toto může být způsobeno

přidáním aktivátorů či teplotními výkyvy. Pokles napětí v ohybu u zkušebních vzorků při kompostování byl ve sledovaném období zaznamenán ve výši 25%. K maximálnímu poklesu ohybových vlastností pak došlo u vzorků exponovaných v kyselém a zásaditěm vodném roztoku (viz obr. 5.1 a obr. 5.2). Základním faktorem biodegradabilního prostředí je tedy pH.



Obr. 5.1 Průběh mechanických vlastností vzorků exponovaných v kyselém a zásaditěm vodném roztoku



Obr. 5.2 Průběh mechanických vlastností vzorků exponovaných v neutrálním vodném roztoku a domácímu kompostu



Z chemického hlediska může být proces biodegradace zásadně ovlivněn teplotou, na které závisí rychlost chemických reakcí, tedy i biologický rozklad. Teplota domácího kompostu nebyla regulovaná, proto docházelo k výkyvům naměřených mechanických hodnot. K dalšímu ovlivnění měřených hodnot v průběhu experimentu mohlo dojít opět při změně teploty, která ovlivňuje i hodnoty pH. Pro další zkoumání a experimentální měření vlastností biopolymeru a jeho degradace by bylo vhodné stanovit přesnější metodiku pro ustálení teplot biodegradabilního prostředí, kvůli hodnotám pH a rychlostem chemických reakcí.

Biodegradace v nádobách s vodnými roztoky probíhala od povrchu směrem k jádru vzorku. Použitý polymer PSM je dle výrobce hydrokopický, tzn., že váže na svůj povrch vodu. Na povrchu materiálu probíhala hlavní chemická reakce rozkladu biopolymeru, kdy vlivem vodného roztoku došlo v průběhu degradace k samovolné úpravě pH díky hydroxylovým aniontům a vodíkovým kationtům. Proces degradace ve vodném roztoku by bylo možné urychlit mícháním, které by napomáhalo kontinuálnímu odplavování dalších rozrušených vrstev povrchu. Tato skutečnost by mohla být předmětem dalšího směřování výzkumu v uvedené problematice.

Materiál se po vyndání z vodných roztoků jevil na povrchu „mazlavý“ a to z důvodu uvolňování škrobu. Ve vodných roztocích se ze vzorků rozpínaly škrobové řasy a vlivem mikrobiálního rozkladu se na povrchu kapalin tvořila plíseň.

Závěrem této kapitoly bych v dalších výzkumných činnostech v uvedené oblasti doporučil exponování vzorků ve svislé poloze (z důvodu rovnoměrné chemické reakce na povrchích vzorků), zajištění konstantní teploty prostředí a provádění kontroly a úpravy pH vodných roztoků v kratším časovém intervalu, což by zamezilo odchylkám od stanoveného intervalu pH pro experimentální měření.

## 6. LITERATURA

- [1] <http://www.technik.ihned.cz/> , 08/2002 (Začalo století plastů)
- [2] <http://www.pardos-marketing.com/>, 04/2009 (World plastics consumption long term)
- [3] <http://www.enviweb.cz/>, 02/2009 (Aleš Bluma: Plasty budoucnosti)
- [4] <http://www.psm-hk.com/>, 02/2008 (PSM Material)
- [5] PETERA, P.: Diplomová práce – Studie vlastností biopolymeru HL 103 v souvislosti s fyzikálním stárnutím. TU v Liberec, 2008.
- [6] <http://www.gate2biotech.cz/>, 10/2007 (Potraviny balené do bioplasmu)
- [7] <http://www.interpsar.cz/>, 03/2009 (Svět zdraví a výživy)
- [8] <http://www.european-bioplastics.org/>, 04/2009 (Life cycle of Bioplastics)
- [9] CRANK, M.; PATEL, M.; MARSCHEIDER-WEIDEMANN, F., aj.: Techno-economic Feasibility of Large-scale Production of Bio-based Polymers in Europe. Seville (E):Joint Research Centre (DG JRC) Institute for Prospective Technological Studies, 2005. ISBN 92-79-01230-4
- [10] <http://www.plantic.com.au/>, 03/2009 (Plantic Gets Down to Earth)
- [11] <http://www.biotaspringwater.com/>, 04/2009 (Biota bottle degradation)
- [12] <http://www.gate2biotech.cz/>, 10/2006 (Obaly na bázi obnovitelných zdrojů)
- [13] GRIMA, S., BELLON-MAUREL, V., FEUILLOLEY, P., SILVERSTRE, F.: Aerobic Biodegradation of Polymers in Solid-State Conditions: A Review of Environmental and Physicochemical Parameter Settings in Laboratory Simulations, Journal of polymers and the environment, Volume 8, 2000.
- [14] HAGEN, V.: Únava a stárnutí materiálu. Vysoké učení technické v Brně, 1977. 76 s.
- [15] MELICHÁRKOVÁ, P.: Bakalářská práce – Polymery s řízenou životností. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, 2008.
- [16] <http://www.biom.cz/>, 08/2004 (Roman Honzík: Plasty se zkrácenou životností a způsoby jejich degradace)
- [17] KOTASOVÁ, I.: Diplomová práce - Biodegradace směsných polymerů v termofilních podmínkách. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, 2006.

- 
- [18] [http://stary.biom.cz/clen/as/biodegr\\_test.html](http://stary.biom.cz/clen/as/biodegr_test.html), 04/2009 (Antonín Slejška: Testování biodegradability)
- [19] <http://www.upce.cz/>, 05/2009 (Katedra biologických a biochemických věd: Vliv vnějších podmínek na růst mikroorganismů)
- [20] <http://cs.wikipedia.org/>, 04/2009 (Aerobní rozklad)
- [21] <http://www.bigmenu.cz/>, 01/2009 (Barbora Mořkavská: Kompost)
- [22] <http://www.svet-bydleni.cz/>, 03/2007 (Irena Forejtová: Chcete mít kvalitní kompost?)
- [23] STEVENS, E. S.: Green Plastics. An Introduction to the New Science of Biodegradable Plastics. Princeton University Press. Princeton 2002.
- [24] KOZEL, R.: Diplomová práce - Optimalizace metodiky pro sledování biodegradace polymerů v prostředí kompostu. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, 2008.
- [25] <http://www.astm.org/>, 05/2009 (ASTM D5338-92: Standard Test Method for Determining Aerobic Biodegradation of Plastic Materials under Controlled Composting Conditions)
- [26] KROISOVÁ, D.: Biodegradovatelné polymery – úvod do problematiky. TU v Liberci, 2009. 78 s. ISBN 978-80-7372-468-9
- [27] <http://www.orko.cz/>, 08/2008 (Biopolymery09: polysacharidy)
- [28] <http://www.inovace.cz/>, 04/2009 (Enzymy rozkládající celulózu)
- [29] <http://cs.wikipedia.org/>, 04/2009 (Polysacharidy)
- [30] <http://projektalfa.ic.cz/>, 04/2009 (Polysacharidy)
- [31] WOOL RICHARD, P.: Bio-based polymers and composites. British Library, 2005. 620 s. ISBN-13: 978-0-12-763952-9
- [32] ALBERTS, B.: Základy buněčné biologie. Espero Publishing Ústí nad Labem, 1998. ISBN 80-902906-2-0
- [33] <http://sci.muni.cz/>, 04/2009 (Citologie)
- [34] <http://cs.wikipedia.org/wiki/>, 05/2009 (Fermentace)
- [35] GUPTA, A.P., KUMAR, V. New emerging trends in synthetic biodegradable polymers - Polylactide : A critique. European Polymer Journal.
- [36] <http://www.business-standard.com/>, 02/2009 (Nokia is planning green phone model)
-

- 
- [37] <http://www.cheric.org/>, 05/2009 (Compatibility of biodegradable PLA and PBS blends for packaging application)
- [38] <http://www.ft.tul.cz/>, 05/2009 (Biomedicinální polymery)
- [39] SMITH, R.: Biodegradable polymers for industrial application. Woodhead Publishing Limited and CRC Press LLC. 1st edition. Cambridge. United Kingdom. 2005.
- [40] <http://www.psmna.com/>, 05/2009 (Plastarch material)
- [41] ČSN ISO 2602 (010231). Statistická interpretace výsledků zkoušek. Praha: ČNI Praha, 1993.
- [42] ČSN EN ISO 178 (640607). Plasty – Stanovení ohybových vlastností. Praha: ČNI Praha, 2003.
- [43] ČSN EN ISO 527-1, 2 (640604). Plasty – Stanovení tahových vlastností. Praha: ČNI Praha, 1997.
- [44] ČSN EN ISO 180 (640604). Plasty – Stanovení rázové houževnatosti metodou Izod. Praha: ČNI Praha, 2001.
- [45] ČSN EN ISO 868 (640624). Plasty a ebonit – Stanovení tvrdosti vtlačováním hrotu tvrdoměru (tvrdost Shore). Praha: ČNI Praha, 2003.

**Prohlášení:**

Byl jsem seznámen s tím, že na mou diplomovou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, zejména § 60 – školní dílo.

Beru na vědomí, že Technická univerzita v Liberci (TUL) nezasahuje do mých autorských práv užitím mé diplomové práce pro vnitřní potřebu TUL.

Užiji-li diplomovou práci nebo poskytnu-li licenci k jejímu využití, jsem si vědom povinnosti informovat o této skutečnosti TUL; v tomto případě má TUL právo ode mne požadovat úhradu nákladu, které vynaložila na vytvoření díla, až do jejich skutečné výše.

Diplomovou práci jsem vypracoval samostatně s použitím uvedené literatury a na základě konzultací s vedoucím diplomové práce a konzultantem.

Datum 5. 6. 2009

Podpis

**Declaration:**

I have been notified of the fact that Copyright Act No. 121/2000 Coll. applies to my thesis in full, in particular Section 60, School Work.

I am fully aware that the Technical University of Liberec is not interfering in my copyright by using my thesis for the internal purposes of TUL.

If I use my thesis or grant a licence for its use, I am aware of the fact that I must inform TUL of this fact; in this case TUL has the right to seek that I pay the expenses invested in the creation of my thesis to the full amount.

I compiled the thesis on my own with the use of the acknowledged sources and on the basis of consultation with the head of the thesis and a consultant.

Date 5. 6. 2009

Signature